БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА

На правах рукописи



КОЖУХОВА НАТАЛЬЯ ИВАНОВНА

НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Строкова В.В.

Белгород 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 8
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА 20
1.1 Геополимерные вяжущие и материалы на их основе. Ретроспектива и перспективы производства 20
1.2 Сырьевая база и требования, предъявляемые к сырью для производства геополимерных вяжущих и материалов на их основе 37
1.3 Особенности механизма твердения и структурообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» 55
1.4 Мелкозернистые геополимерные бетоны и области их применения 66
1.5 Особенности технологии производства ячеистых геополимерных бетонов 72
1.6 Выводы к главе 1 79
2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ С УЧЕТОМ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ НИЗКОКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ 81
2.1. Эволюция терминологических и технологических аспектов выбора минерального сырья и получения геополимерных вяжущих на его основе 81
2.2 Феноменологическая модель фазообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» в зависимости от фазово-структурной гетерогенности алюмосиликатного компонента 91
2.3 Критерии оценки эффективности алюмосиликатного сырья как основы геополимерных вяжущих 99
2.4 Обобщенные принципы управления процессами структурообразования геополимерных вяжущих и материалов на их основе на различных технологических этапах 106
2.4.1 Технологические аспекты получения геополимерных вяжущих 107

2.4.2 Обоснование экономической и экологической целесообразности производства геополимеров 117
2.4.3 Технологические процессы производства геополимеров 120
2.5 Методики оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья как основы геополимерных вяжущих 130
2.5.1 Методика оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья аморфной структуры 130
2.5.2 Методика оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры 135
2.6 Дизайн экспериментального исследования по оценке эффективности минерального сырья, геополимерных вяжущих и бетонов на их основе 138
2.7 Выводы к главе 2 145
3 ФАЗОВО-РАЗМЕРНАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ (ФРГ) НИЗКОКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КАК ОСНОВЫ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ 147
3.1 Состав и свойства алюмосиликатного сырья 147
3.2 ФРГ алюмосиликатного сырья как фактор реакционной способности геополимерной системы 171
3.2.1 Особенности ФРГ алюмосиликатного сырья аморфной структуры 173
3.2.2 Особенности ФРГ алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры 188
3.3 Оценка фитотоксичности и фунгицидности техногенного алюмосиликатного сырья 191
3.4 Оценка реакционной способности алюмосиликатного сырья различной структуры по разработанным методикам 202
3.5 Корреляция методик оценки реакционной способности алюмосиликатов как сырья для геополимерных вяжущих 219
3.6 Характеристики активирующих и модифицирующих компонентов для геополимерных вяжущих 227

3.7 Выводы к главе 3 238
4 ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ И СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ АМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ 241
4.1 Подбор составов геополимерных вяжущих 242
4.1.1 Подбор щелочного активатора для сырья аморфной структуры 242
4.1.2 Матрица планирования для разработки составов геополимерных вяжущих 245
4.2 Физико-механические характеристики немодифицированных геополимерных вяжущих в зависимости от состава 248
4.3 Физико-механические свойства модифицированных геополимерных вяжущих 266
4.4 Теплофизические свойства геополимерного камня 280
4.5 Реологические характеристики геополимерных вяжущих 297
4.6 Микроструктурные особенности и фазовый состав геополимерного камня в зависимости от состава вяжущего 317
4.7 Оценка фитотоксичности и фунгицидности геополимерного камня на основе техногенного сырья 346
4.8 Выводы к главе 4 360
5 ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ 362
5.1 Подбор составов геополимерных вяжущих 362
5.1.1 Подбор щелочного активатора для алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры 363
5.1.2 Подбор технологических параметров синтеза геополимерных вяжущих 369
5.1.3 Матрица планирования для разработки составов геополимерных вяжущих 381
5.2 Физико-механические характеристики немодифицированных геополимерных вяжущих в зависимости от состава 385

5.3 Физико-механические особенности модифицированных геополимерных вяжущих в зависимости от состава и технологических параметров синтеза 395
5.4 Свойства перлитовых геополимерных вяжущих в разных условиях воздействия окружающей среды 410
5.4.1 Оценка воздействия водной среды на характеристики перлитовых геополимерных вяжущих 411
5.4.2 Оценка биопозитивных характеристик перлитовых геополимерных вяжущих 421
5.5 Реологические характеристики геополимерных вяжущих 426
5.6 Фазовый состав и особенности микроструктуры геополимерных вяжущих на основе сырья скрытокристаллической структуры 439
5.7 Выводы к главе 5 452
6 МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ 455
6.1 Свойства мелкозернистого бетона в зависимости от вида геополимерного вяжущего 456
6.1.1 Составы и физико-механические свойства мелкозернистого геополимербетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры 458
6.1.2 Составы и физико-механические свойства мелкозернистого геополимербетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры 463
6.2 Фазовый состав и микроструктура мелкозернистого бетона в зависимости от вида геополимерного вяжущего 470
6.2.1 Микроструктурные особенности мелкозернистого геополимерного бетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры 470
6.2.2 Микроструктурные особенности мелкозернистого геополимерного бетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры 477
6.3 Влияние вида геополимерного вяжущего на коррозионную стойкость МЗБ на его основе 480
6.4 Выводы к главе 6 486

7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА 488

7.1 Влияние щелочного компонента геополимерного вяжущего на структурные особенности порообразующих систем 488

7.2 Анализ способов введения сырьевых компонентов при получении ячеистых бетонов на основе геополимерного вяжущего 498

7.3 Реотехнологические свойства ячеистобетонных смесей на основе геополимерных вяжущих 502

7.4 Составы и свойства геополимерного пенобетона 509

7.4.1 Теплофизические и механические характеристики геополимерного пенобетона 509

7.4.2 Расчетная методика определения пористости ячеистых бетонов 515

7.5 Механизм структурообразования геополимерного пенобетона ... 525

7.5.1 Микроструктура геополимерного пенобетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры 526

7.5.2 Микроструктура геополимерного пенобетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры 530

7.6 Выводы к главе 7 534

8 ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ (ТЭО) ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ 536

8.1 Концепция контроля качества геополимерного вяжущего и бетонов на его основе 536

8.2 Технология производства МЗБ на основе геополимерного вяжущего 541

8.3 Технология производства пенобетона на основе геополимерного вяжущего 545

8.4 Технико-экономическое обоснование (ТЭО) эффективности производства геополимерных вяжущих и бетонов на их основе 548

8.4.1 ТЭО эффективности производства геополимерных вяжущих 549
8.4.2 ТЭО эффективности производства МЗБ на основе геополимерных вяжущих различного состава 552
8.4.3 ТЭО эффективности производства пенобетона на основе геополимерных вяжущих различного состава 554
8.5 Апробация результатов исследований 556
8.6 Финансовая поддержка диссертационного исследования 558
8.7 Выводы к главе 8 560
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 562
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 567
ПРИЛОЖЕНИЯ..... 617
Приложение А. Примеры опыта получения геополимербетона плотной структуры 618
Приложение Б. Примеры опыта получения геополимербетона ячеистой структуры 619
Приложение В. Акты выпуска опытных партий камней стеновых разного компонентного состава 620
Приложение Г. Акты выпуска опытных партий пенобетонных блоков неавтоклавного твердения разного компонентного состава 622
Приложение Д. Титульные листы рекомендаций по использованию низкокальциевого алюмосиликатного сырья разного происхождения для производства геополимерных вяжущих и изделий на их основе 624
Приложение Е. Титульные листы стандартов организации 628
Приложение Ж. Титульные листы технологических регламентов на производство геополимерного вяжущего разного состава и изделий на их основе 634
Приложение И. Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс 639

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Повышение ресурсной эффективности и расширение практики ресурсосбережения является приоритетным направлением промышленной политики России, как страны, богатой природными ресурсами. В то же время, производство портландцемента как наиболее распространённого строительного материала, характеризующегося высокой энерго- и ресурсоемкостью, является причиной непрерывного истощения запасов природного сырья и негативного воздействия на экосферу планеты за счет эмиссии загрязняющих веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях.

В связи с этим, остро стоит вопрос поиска альтернативных способов дальнейшего развития мировой строительной индустрии, в том числе, в рамках Концепции экологической промышленной политики РФ, нацеленной на эффективное использование природных ресурсов и обращение с отходами, реализуемой в рамках строительной отрасли за счет разработки бесклинкерных экологичных и энергоэффективных материалов, производство которых способствует не только снижению выбросов загрязняющих веществ, но и обеспечивает возможность расширения сырьевой базы посредством эффективного применения крупнотоннажных промышленных отходов и альтернативных видов природного сырья.

Одним из перспективных направлений, позволяющих комплексно решать отмеченные экономические и экологические проблемы в контексте упомянутой Концепции, является использование геополимеров, как разновидности бесклинкерных щелочеактивированных вяжущих атермального синтеза, интерес к которым подтверждает наличие ряда национальных программ и международных организаций, среди которых: направление «Адаптация к изменениям климата, сохранение и рациональное использование природных ресурсов», вошедшее в перечень приоритетных направлений научно-технологического развития (Указ № 529 Президента РФ от 18.06.2024), ориентированное на увеличение уровня экологической безопасности, восстановление и рациональное использование ресурсов; Международный союз лабораторий и экспертов в области строительных материалов, систем и конструкций (RILEM) (технический Комитет 247-DTA), где одной из ключевых стратегий является повышение долговечности щелочеактивированных материалов и

расширение областей их применения.

Однако ***ключевой научной проблемой***, сдерживающей активное внедрение геополимеров, является отсутствие обобщенных принципов: формирования понятийного аппарата в работе с многообразием материалов, относящихся к классу бесклинкерных щелочеактивированных систем; подбора сырья разного генезиса и оценки критериев его эффективности в геополимерном синтезе; технологических параметров активации и условий твердения вяжущей системы; управления процессами структурообразования геополимерных вяжущих (ГПВ) с целью формирования требуемых эксплуатационных свойств строительных композитов.

Решением обозначенных научно-технологических проблем является разработка и развитие теоретических и методологических основ получения ГПВ и строительных материалов на их основе, позволяющих осуществлять направленный процесс фазо- и структурообразования в щелочеалюмосиликатной системе на каждой стадии технологического цикла. Это позволит получать качественные материалы с более высокой степенью прогнозируемости и стабильности эксплуатационных характеристик; расширить сырьевую базу строительных материалов за счет более доступных видов альтернативных природных и техногенных компонентов; снизить экологическую нагрузку на окружающую среду благодаря применению атермальных и безотходных технологий, которые в полной мере соответствуют тенденции рационального природопользования.

Работа выполнена при финансовой поддержке: Гос. заданий Минобрнауки РФ; ФЦП; стипендий и гранта Президента РФ; гранта РФФИ; грантов ПСР БГТУ им. В.Г. Шухова, в том числе действующего Гос. задания № FZWN-2023-0006.

Степень разработанности темы. Концепция развития щелочеактивированных систем имеет более чем 80-летнюю историю. Анализ ретроспективы создания научной и прикладной основы для развития и практического внедрения вяжущих и материалов щелочной активации демонстрирует: увеличение научных подходов, описывающих концептуальные модели структурообразования щелочеалюмосиликатной системы, что является следствием и находится в прямой взаимосвязи с расширением спектра сырьевой базы; усовершенствование научно-исследовательского инструментария; формирование новых технологических возможностей;

непрерывно меняющиеся мировые тенденции, определяющие требования к технологиям получения и эксплуатационным характеристикам конечного продукта. Однако, в вопросах установления причинно-следственных связей с высокой степенью корреляции между такими параметрами как минерально-химические, физико-механические и гранулометрические характеристики сырья, их соотношения в сырьевой смеси, условия твердения, особенности структурообразования и, как следствие, формирование характеристик конечных композитов, как фактора направленного повышения качества материалов щелочной активации, выявлена разобщенность данных в понятийном аппарате и их интерпретации в аспекте междисциплинарности. Это служит ключевой причиной отсутствия системного подхода в затронутой тематике и значительно ограничивает развитие принципов синтеза геополимеров, как разновидностей материалов щелочной активации.

Оценка имеющихся на сегодняшний день исследований, ориентированных на изучение, прогнозирование и корректирование характеристик сырья и, в последующем, формирование базовых параметров качества конечного геополимерного продукта, указывает на отсутствие сформулированных систематизированных принципов, позволяющих с высокой степенью точности выявлять и классифицировать критерии эффективности для разных типов материалов щелочной активации и, в частности, геополимеров; отсутствие прогнозно-оценочных методик, позволяющих на этапе подбора алюмосиликатного сырья осуществлять оценку его потенциальной пригодности в качестве основного компонента в геополимерных системах.

В силу вышеотмеченного, на сегодняшний день отсутствует единая концепция управления структурообразующими процессами, имеющими место в геополимерах на всех этапах их жизненного цикла с учетом эффективного использования потенциала минерального сырья.

Цель и задачи работы. Разработка научно-технологических основ производства геополимерных вяжущих атермального синтеза на основе природного и техногенного алюмосиликатного сырья для получения строительных материалов плотной и ячеистой структуры.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

– определение локальной области геополимеров как разновидности щелочеактивированных вяжущих систем на терминологической и химико-структурной проекциях «химически активированные минеральные вяжущие»;

– выявление взаимосвязей между генетически и технологически обусловленными типоморфными особенностями алюмосиликатного сырья и сформированной таким образом их структурной и фазово-размерной гетерогенностью (ФРГ) как фактора его реакционной способности в системах, твердеющих по геополимеризационному механизму;

– разработка методов прогнозной оценки эффективности алюмосиликатного сырья с разными фазово-размерными особенностями структуры в условиях атермального геополимерного синтеза;

– установление закономерностей фазо- и структурообразования в геополимерных системах на всех технологических этапах производства и при эксплуатации получаемых материалов на их основе;

– установление закономерностей влияния модифицирующих минеральных компонентов различной природы на физико-механические и технико-эксплуатационные свойства геополимерных материалов различной структуры;

– разработка технологических принципов получения материалов плотной и ячеистой структуры на основе геополимерных вяжущих, полученных из природных и техногенных алюмосиликатов;

– разработка нормативно-технической документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Опытно-промышленная апробация.

Научная новизна работы. Предложены научно-технологические принципы синтеза геополимерных вяжущих системы «SiO_2–Al_2O_3–MeO», заключающиеся в щелочной активации природного и техногенного низкокальциевого алюмосиликатного сырья с учетом совокупности его генетически обусловленных фазово-размерных характеристик: соотношения основных оксидов SiO_2/Al_2O_3 (от 1 до 4,5); наличия катионов щелочных (Na^+, K^+) и концентрации щелочноземельных (Ca^{2+}, Mg^{2+}) металлов (не более 10 %); структуры (скрытокристаллическая, аморфная): степени кристалличности / концентрации рентгеноаморфной фазы (не менее 95 %) / стеклофазы (не менее 50 %). Установленные критерии оценки алюмосиликатных мате-

риалов как сырья для синтеза геополимеров позволяют качественно и количественно оценить пригодность и эффективность сырья для синтеза ГПВ, что обеспечивает получение композитов с требуемой структурой и свойствами, и повышенной технико-экономической эффективностью.

Предложены методологические принципы оценки реакционной способности алюмосиликатов в условиях геополимерного синтеза, заключающиеся в использовании комплексных коэффициентов, рассчитываемых с учетом количественных параметров химического, фазово-минерального составов, структуры и гранулометрии сырья. Установлена прямая зависимость между реакционной способностью алюмосиликатного компонента, проявляющейся в растворимости в высокощелочной среде с образованием щелочеалюмосиликатного геля, и степенью эффективности протекания геополимерного синтеза в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO».

Выявлена активирующая роль структурно-связанных катионов щелочных металлов в составе алюмосиликатного компонента, проявляющаяся в условиях механоактивации сырья, в результате чего по мере увеличения степени дисперсности алюмосиликата происходит высвобождение и, таким образом, активация щелочных катионов, что позволяет снизить количество дополнительно вводимого активатора при сохранении стехиометрии системы и, как следствие, обеспечить эффективность процесса структурообразования.

Предложен механизм структурообразования ГПВ на основе низкокальциевого сырья, заключающийся в активации алюмосиликатного прекурсора путем его растворения в высокощелочной среде активирующего агента с последующим формированием аморфного щелочеалюмосиликатного геля. Гель выполняет структурообразующую функцию, формируя основу прочного геополимерного каркаса, и консолидирующую, обеспечивая за счет сродства структур адгезионный эффект химической природы между непрореагировавшими со щелочью частицами алюмосиликата, а также зернами заполнителя (в бетонном композите) при использовании сырья той же природы. Кристаллические глобулярные новообразования от нано- до микроразмерного уровня, главным образом состоящие из минеральных скрытокристаллических и кристаллических фаз из групп фельдшпатоидов (канкринит), цеолитов (содалит) и полевых шпатов (анортит, альбит), покрывают поверхность и

заполняют пространство между нерастворёнными в высокощелочной среде частицами алюмосиликата.

Установлен характер влияния минеральных добавок (портландцемент / каолин / метакаолин) при модификации геополимерного вяжущего на его структурообразование. Добавка цемента обеспечивает параллельную реализацию двух механизмов твердения: геополимеризация и гидратация. Каолин и метакаолин, являясь алюмосиликатным сырьем, взаимодействуют со щелочью аналогично основному алюмосиликату (золе-уноса и перлиту), обеспечивая формирование дополнительных геополимерных структур в твердеющей системе. Минеральные добавки проранжированы по степени увеличения эффективности использования в составе модифицированного ГПВ: метакаолин → каолин → портландцемент.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее производство пенобетона на основе ГПВ, полученного из алюмосиликатов кислого состава техногенного (золы-уноса) и природного (перлит) происхождения, в том числе, с использованием минеральных модифицирующих добавок (портландцемент / каолин / метакаолин). Приготовление: пены в нейтральной среде (путем смешения белкового пенообразователя и воды), щелочного раствора для вяжущего (путем смешения щелочи и воды до полного растворения твердого компонента); активация щелочным раствором смеси алюмосиликата (в том числе, с модифицирующими компонентами) и последующее введение пены – обеспечивают отсутствие негативного влияния щелочи на формирование пеномассы, эффективное распределение минеральных компонентов в объеме смеси, а также формирование равномерной ячеистой структуры пенобетона на основе ГПВ.

Установлен характер влияния модифицирующих добавок на структурообразование геополимерной пенобетонной смеси. Минеральная добавка (портландцемент / каолин / метакаолин), помимо влияния на процессы фазообразования ГПВ, выступает в роли стабилизатора пенной структуры ячеистого массива. Цемент, обладая более короткими сроками схватывания по сравнению с ГПВ, обеспечивает формирование упрочненного порового каркаса на ранних сроках твердения системы, что позволяет стабилизировать поровую структуру и сохранить ее первоначальную целостность. Дисперсные частицы каолина и метакаолина, имея слоистую

структуру и высокую удельную поверхность и, как следствие, сорбционную емкость, осаждаясь на пенных пузырьках, способствуют закупорке каналов Плато–Гиббса и, замедляя истечение жидкой фазы, увеличивают стойкость пеномассы, что позволяет стабилизировать поровую структуру сырца.

Установлены закономерности влияния количества и соотношения компонентов в геополимерном вяжущем и бетонной смеси, режимов приготовления и твердения на физико-механические характеристики бетонов с плотной (мелкозернистый бетон) и ячеистой (пенобетон) структурой, позволяющие провести многокритериальную оптимизацию и установить рациональные границы варьирования рецептурно-технологических факторов, дополняющие систему структурной методологии строительного материаловедения.

Теоретическая значимость работы. Расширены и дополнены теоретические представления о принципах управления структуро- и фазообразованием в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» при получении геополимерных вяжущих атермального синтеза. Предложена феноменологическая модель, описывающая принципы формирования структурно-фазовых вариаций щелочеалюмосиликатного каркаса при разных комбинациях в системе параметров «структурные особенности SiO_2-мотива – компонентный состав – условия твердения», которая позволила осуществить позиционирование геополимеров как разновидности щелочеактивированных вяжущих систем на концептуальной терминологической и химико-структурной проекциях «химически активированные минеральные вяжущие».

Установлены закономерности влияния генетически обусловленных фазово-структурных и химических особенностей алюмосиликатного сырья, параметров реакционной (высокощелочной) среды, компонентного состава щелочеалюмосиликатного геля и технологических условий твердения на структурообразующие геополимеризационные процессы и эксплуатационные свойства конечных композитов, расширяющие представления о направленном структурообразовании в вяжущих системах щелочной активации.

Установлено негативное влияние тонкодисперсного металлического намола, образующегося в процессе механоактивации алюмосиликатного компонента, на процесс структурообразования ГПВ, заключающееся в нарушении целостности

твердеющей геополимерной структуры в результате образования железосодержащих гидратных фаз типа берналита, характеризующихся значительным увеличением объема кристаллической решетки по сравнению с негидратированным намольным железом (≈ в 18 раз), в плотной структуре геополимерной матрицы.

Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования геополимерного камня и бетонов (мелкозернистого и пенобетона) на его основе, в части возможности использования низкоактивных кислых алюмосиликатов – в качестве основного сырьевого компонента, и цемента, каолина либо метакаолина – в качестве модифицирующей добавки, обеспечивающей формирование стабильной плотной (в случае мелкозернистого бетона) и поровой (в случае пенобетона) структуры, а также упрочнение геополимерной матрицы.

Дополнены теоретические представления об особенностях минерально-фазовых, морфологических и физико-механических трансформаций в консолидированных геополимерных композитах при их эксплуатации в условиях высоких температур на примере геополимеров на основе низкокальциевых зол-уноса. Высокотемпературное воздействие интенсифицирует образование продуктов геополимеризации, а также трансформацию аморфного щелочеалюмосиликатного геля и низкотемпературных фаз, таких как гидрокарбонат натрия или трона (продукт карбонизации непрореагировавшей Na-щелочи) в кристаллические, в том числе, высокотемпературные минеральные фазы типа Na-алюмосиликатов (нефелин) и (Ca-Na)-алюмосиликатов (анортит, канкринит), сопровождающуюся уплотнением и упрочнением геополимерной структуры, что позволяет говорить о перспективе использования геополимеров на основе высокоактивного сырья для производства теплостойких и теплоизоляционных изделий в условиях эксплуатации при повышенных температурах до 600 °C.

Практическая значимость работы. Разработаны составы геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного техногенного сырья аморфной структуры (золы-уноса) и природного сырья скрытокристаллической структуры (перлит): для немодифицированных ГПВ – с пределом прочности при сжатии 30,5–80,0 МПа, при изгибе 1,2–4,5 МПа; для модифицированных ГПВ – с пределом прочности при сжатии 14,6–30,8 МПа, при изгибе 0,8–2,7 МПа. Установлены рациональные дозировки щелочного активатора в зависимости от его типа (NaOH, KOH), характеристик

алюмосиликатного компонента и минерального модификатора: для немодифицированных ГПВ на основе зол-уноса – 8–13,7 %, на основе перлита – 7,1–7,4 %; для модифицированных ГПВ на основе зол-уноса – 7,9–11,6 %, на основе перлита – 6,2–6,6 %.

Предложены составы и технологии производства материалов плотной и ячеистой структуры на основе ГПВ (в том числе модифицированного):

– мелкозернистый бетон (МЗБ) на основе алюмосиликатов: аморфной структуры (на примере зол-уноса ТЭС) с показателями средней плотности 1950–2100 кг/м^3, марками по прочности М75–М600, марками по морозостойкости F25–F50 и коэффициентами теплопроводности 0,19–0,69 Вт/м·°С; скрытокристаллической структуры (на примере перлита) и на заполнителях различной природы (кварцевый песок и отсев дробления перлита) с показателями средней плотности 2150–2300 кг/м^3, марками по прочности М50–М300, марками по морозостойкости F25–F100 и коэффициентами теплопроводности 0,71–0,33 Вт/м·°С .

– пенобетон с прочностью на сжатие 0,86–2,7 МПа, средней плотностью 490–730 кг/м^3, коэффициентом теплопроводности 0,101–0,164 Вт/м·°С, усадкой при высыхании не более 3 мм/м, удовлетворяющий требованиям нормативных документов для конструкционно-теплоизоляционных изделий: маркам по плотности D500–D800, классам по прочности В1,5–В3.

Проведен анализ и ранжирование пригодности существующих методов контроля и оценки качества сырья, вяжущих и бетонов, в контексте разрабатываемых ГПВ, для использования на всех этапах технологического цикла от подбора и подготовки сырья, до получения конечного геополимерного композита; предложена корректировка методики определения прочностных характеристик бетонов с учетом особенностей структурообразования ГПВ.

Разработаны расчетные методики прогнозной оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья кислого состава различной структуры (кристаллической / скрытокристаллической, аморфной) в условиях высокощелочной среды.

Произведена комплексная оценка биопозитивности техногенного алюмосиликатного сырья – зол-уноса тепловых электростанций – разного химического состава, с фазово-структурными различиями и ГПВ на их основе, позволившая выявить наличие/степень их негативного воздействия (токсикологического, радиационного и др.)

на стадии производства материалов и их дальнейшей эксплуатации. Установлено, что мелкозернистые геополимерные бетоны отличаются повышенной кислотостойкостью, биостойкостью и теплостойкостью (до 600 °С).

Методология и методы исследования. Разработка научно-технологических основ производства ГПВ и материалов на их основе осуществлялась посредством комплексного анализа системы «состав (сырье) – структура (сырье, материал) – свойства (материал)». Основные свойства сырьевых материалов, вяжущих, мелкозернистых и пенобетонов изучали в соответствии со стандартными методиками с использованием поверенного оборудования ЦКП «Центр высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова». Оценку состава и структуры сырья и синтезированных материалов осуществляли с использованием РЭМ, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, в том числе полнопрофильного метода Ритвельда, ДТА, ИК-спектроскопии, лазерной гранулометрии, ПСХ-анализа, реологических моделей и законов и др.

Положения, выносимые на защиту:

– научно-технологические принципы синтеза геополимерных вяжущих системы «SiO_2–Al_2O_3–MeO»;

– критерии и методологические принципы оценки реакционной способности алюмосиликатных материалов как сырья в условиях геополимерного синтеза;

– активирующая роль структурно-связанных катионов щелочных металлов в составе алюмосиликатного компонента;

– механизм структурообразования ГПВ на основе низкокальциевого алюмосиликатного сырья; характер влияния минеральных добавок (портландцемент / каолин / метакаолин) при модификации геополимерного вяжущего на его структурообразование;

– составы и технология получения геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного техногенного сырья аморфной структуры (золы-уноса) и природного сырья скрытокристаллической структуры (перлит);

– характер влияния модифицирующих минеральных добавок на структурообразование геополимерной пенобетонной смеси;

– технологическое решение, обеспечивающее производство пенобетона на основе ГПВ, полученного из алюмосиликатов кислого состава техногенного (золы-

уноса) и природного (перлит) происхождения;

– закономерности влияния рецептурно-технологических факторов на физико-механические свойства геополимербетонных композитов плотной и ячеистой структуры;

– составы, технологические режимы получения и свойства материалов на основе геополимерных вяжущих: камней стеновых, неавтоклавного пенобетона конструкционно-теплоизоляционного назначения. Результаты апробации.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается: использованием комплекса современных методов исследования, с применением сертифицированного и поверенного оборудования. Результаты подкреплены теоретическим обоснованием и экспериментальными изысканиями. Предложенные теоретические обоснования и полученные экспериментальные данные не противоречат общепризнанным фактам и работам других авторов. Проведенный комплекс экспериментальных исследований по получению ГПВ и бетонов с плотной и ячеистой структурами на их основе апробирован в промышленных условиях.

Апробация результатов работы. Результаты работы представлялись на международных и всероссийских научно-технических конференциях, симпозиумах и конгрессах в Агиос Николаосе (Греция, 2012), Апатитах (2015, 2016), Архангельске (2014, 2021), Белгороде (2010–2022), Брно (Чехия, 2013), Брянске (2015), Гонконге (Китай, 2018), Грозном (2015), Канкуне (Мексика, 2013), Москве (2010, 2011, 2013, 2018), Нижнем Новгороде (2013), Санкт-Петербурге (2016, 2017, 2018, 2024), Саратове (2012, 2013, 2014, 2015, 2017), Старом Осколе (2023, 2024), Твери (2016), Томске (2011), Чикаго (США, 2015) и др.

Внедрение результатов исследований. Опытно-промышленная апробация технологий производства материалов на основе ГПВ осуществлялась на базе действующих линий по производству: камней стеновых – на ООО «Композит»; пенобетонных блоков – на ООО «Экостройматериалы» (Белгородская область). Выпущенные партии камней стеновых и пенобетона использованы при возведении индивидуальных жилых и хозяйственных построек.

Для внедрения в производственный процесс результатов работы была разработана следующая нормативная документация:

– *рекомендации по использованию*: низкокальциевых зол-уноса и перлита для

производства геополимерного вяжущего; геополимерных вяжущих для производства стеновых камней; пенобетонных блоков неавтоклавного твердения.

– *стандарты организации на*: геополимерное вяжущее различного состава; камни стеновые; пенобетонные блоки неавтоклавного твердения;

– *технологические регламенты на производство*: геополимерного вяжущего; камней стеновых и пенобетонных блоков неавтоклавного твердения на основе геополимерного вяжущего различного состава.

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе при подготовке бакалавров направлений 08.03.01 – «Строительство» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров направлений 08.04.01 − «Строительство», 28.04.01 – «Наноматериалы»; аспирантов направления 08.06.01 – «Техника и технологии строительства»; а также легли в основу учебных пособий и методических рекомендаций.

Публикации. Основные положения работы изложены в 80 публикациях, в том числе: 21 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ; 12 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, приравненных к К1–К2[1]. Из них 3 публикации – в журналах Q1 (Scopus, Web of Science), 2 – Q2; 15 – в журналах из «Белого списка». Всего в журналах К1 – 17; К2 – 16. Получено 2 патента на изобретения. Издано 3 монографии.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, восемь глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 640 страницах машинописного текста, включающего 79 таблиц, 228 рисунков, список литературы из 474 источников, 8 приложений.

[1] *Категорирование (приравнивание) согласно рекомендации Президиума ВАК № 30/1-разн. от 24.11.2023*

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Геополимерные вяжущие и материалы на их основе. Ретроспектива и перспективы производства

На мировом рынке строительных материалов на сегодняшний день существует широкий спектр вяжущих систем и композиций, однако наиболее популярным с точки зрения использования для сооружений общестроительного назначения остается портландцемент и его производные. Вместе с тем, с учетом существующих экологических и социально-экономических проблем глобального масштаба, связанных с производством и применением портландцемента (рисунок 1.1), а также в виду непрерывно растущих и слабо востребованных запасов твёрдых отходов промышленных отраслей, которые также являются загрязнителями биосферы, все большую актуальность в строительной отрасли приобретает проблема разработки, производства и применения малоцементных и бесцементных материалов, получаемых по «зеленым» технологиям[1] и технологиям атермального синтеза с превалирующей долей вовлечения различного рода твердых промышленных отходов.



Рисунок 1.1 – Негативные эффект производства и использования портландцемента

Кроме того, получаемые таким образом материалы и композиты не должны уступать по своим эксплуатационным характеристикам традиционным аналогам на

[1] Под "зелеными технологиями" принято считать технологии, которые являются экологически безопасными с точки зрения производственного процесса и дальнейших стадий вплоть до эксплуатации [What Is Green Tech? How It Works, Types, Adoption, and Examples. Дата опубликования: 12.01.2022. Режим доступа: https://www.investopedia.com/terms/g/green_tech.asp]. К ним также относят экологически чистые способы получения энергии, использование альтернативных видов топлива, а также технологии, которые не имеют негативного влияния или наносят минимальный вред окружающей среде

основе портландцемента, а также иметь стоимостные преимущества как на стадии производства, так и в процессе эксплуатации. Согласно мнению ученых, одной из альтернатив портландцементу в будущем могут стать вяжущие атермального синтеза, получаемые по технологии щелочной активации, называемые в иностранной научно-технической литературе щелочеактивированными цементами, геополимерами и т.д. [1, 2]. Это мнение весьма оправдано, если рассматривать образование щелочеактивированных материалов, как результативный с экологической и экономической точек зрения способ утилизации минеральных низкоосновных отходов алюмосиликатного состава различных видов производств. Перспективность бесцементных щелочеактивированных вяжущих, к которым относятся геополимеры, объясняется, во-первых, возможностью утилизации широкого спектра минерального сырья, в том числе отходов, таких как золы-уноса, шлаки, попутно добываемые породы и отходы обогащения; во-вторых, атермальной технологией производства геополимеров, в то время как с точки зрения эмиссии CO_2 в атмосферу предприятия по производству цемента занимают третье место после энергетики и транспорта [2].

Кроме того, с точки зрения эксплуатационной эффективности, о щелочеактивированных материалах можно с уверенностью говорить как о системах, характеризующихся высокой долговечностью. Этот факт подтверждается данными ряда исследований [3, 4], которые установили прямое сходство щелочеактивированных вяжущих и древних цементов по их химическому составу и повышенному содержанию щелочных компонентов. В процессе цементации в основе таких цементов лежат продукты реакций, аналогичные природным цеолитам, что и является гарантом долговечности материалов, получаемым по такому механизму твердения.

Ретроспектива производства геополимеров. Начало исследованиям вяжущих щелочной активации положили Pudron A. и Feret R. в своих работах по взаимодействию растворов NaOH с алюмосиликатными сырьевыми материалами, имеющими разную морфологию и состав [5, 6]. Развитие этого направления отражено в работах советских ученых, которые проводились в 1940–70-е гг. [7–9]. Благодаря этим исследованиям была осуществлена разработка материалов щелочной активации, таких как грунтоцемент, грунтосиликат (материал на основе грунтоцемента),

шлакощелочной цемент, шлакощелочной бетон (материал на основе шлакощелочного цемента) и др. и их внедрение в промышленность[2]. Благодаря последователям Глуховского В.Д., среди которых Кривенко П.В., Пушкарева Е., Кавалерова Е.С., данное направление и продолжает развиваться до сих пор [10, 11].

Грунтоцементы относят к вяжущим материалами воздушного типа твердения, в то время как щлакощелочные цементы – к вяжущим гидравлического твердения.

Ржаницыным Б.А. [12] в 1949 г. была предложена методика укрепления или силикатизации грунтов путем попеременного нагнетания в них растворов жидкого стекла и хлористого кальция. Получаемые таким образом композиции по компонентному составу и специфике структурообразования в полной мере можно отнести к грунтосиликатам, хотя, впервые официально этот термин был введен Глуховским В.Д. в 1959 г. [13], который впервые предположил возможность реализации геологического процесса превращения некоторых вулканитов в цеолиты при образовании осадочных пород в условиях низких температурах и давлениях искусственным образом, т.е. имитации этих процессов в вяжущих системах.

Исследованиями Глуховского В.Д. и др. [8, 14] было установлено, что в зависимости от состава и дозировки добавок, температуры обработки и давления можно получить материалы на основе грунтоцемента с широким спектром положительных характеристик, таких как высокие показатели прочности на ранних сроках твердения, водостойкость, устойчивость в условиях агрессивного воздействия и т.д.

По результатам исследований, проведенных в 1960-х годах, грунтосиликаты и шлакощелочные бетоны стали широко применяться в строительной отрасли. Начиная с 1962 года, опытные партии конструкций из грунтосиликатных бетонов стали выпускаться, а с 1964 года началось промышленное производство конструкций из этих бетонов для гидротехнического строительства [15].

В 1984 году в Санкт-Петербургском Государственном Университете Путей Сообщения начались работы по созданию шлакощелочных бетонов на основе шлакощелочных вяжущих для транспортного строительства. В 1988 году во время комплексных исследований свойств этих материалов были изготовлены первые партии

---

[2] Некоторая информация отражена в в работе: *Чижов, Р.В.* Алюмосиликатные бесклинкерные вяжущие и области их использования / Р.В. Чижов, Н.И. Кожухова, В.В. Строкова, И.В. Жерновский // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 4. – С. 6–10.

стрелочных брусьев и шпал [16].

В 1970-х годах французский ученый Дж. Давидович со своими американскими коллегами провели исследования минерального состава древних цементов и бетонов, которые использовались при строительстве древнеегипетских сооружений, датированных III тысячелетием д.н.э. [17], что свидетельствует о более глубоком периоде зарождения геополимерного направления, нежели середина XX века. На основании собранного материала ими было предложено вяжущее вещество, полученное из смеси каолина и кремнезема, а также соды и оксидов CaO и MgO, под названием «геополимер» [18, 19].

В 1977 году на геополимерный цемент было получено сразу несколько патентов в разных странах мира: в Великобритании, Европе и США [20, 21]. Кроме того, в ряде исследований ученых французского Института геополимеров [22, 23] были получены материалы на основе различных природных алюмосиликатных образований и промышленных отходов, которые обладают высокой прочностью, морозостойкостью, устойчивостью к воздействию огня, а также стойкостью в агрессивных кислых средах.

Также, под руководством Давидовича в 1994 году был опубликован патент на способ получения геополимерного фторалюмосиликатного вяжущего, которое характеризуется высокими показателями термостойкости и механической прочности [24]. Таким образом, Дж. Давидович существенно усилил фундаментальную базу этого научного направления – расширил имеющиеся данные, описывающие различные вяжущие материалы щелочной активации и предложил дополнительные потенциальные области их практического применения, предложил и обосновал общий термин «геополимер» для вяжущих, получаемых на основе кислого алюмосиликатного сырья посредством его щелочной активации [2].

В 1984 году Heitzmann R.E, Gravitt B.B. и др. [25] в своих исследованиях попробовали смешать портландцемент с геополимером, с целью комплексного использования положительных характеристик обоих видов вяжущих: геополимерного цемента и портландцемента в соотношении «20:80», соответственно. Синтезированный таким образом смешанный цемент являлся близким аналогом щелочеактивированного пуццоланового цемента, характеризующегося высокой прочностью и влагостойкостью. Полученный продукт был запущен в производство и получил товарное название Pyrament®.

В 1990-х годах американским ученым Silvertrim Th. [23] был опубликован

патент, в котором предлагается получение геополимерного вяжущего из отходов стекольной промышленности и смеси гидроксидов и силикатов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве щелочного активатора. Получаемое вяжущее способно твердеть в естественных условиях.

Необходимо отметить, что современными представителями научной школы Глуховского В.Д., среди которых Кривенко П.В., Пушкарева К.К., Ковальчук Г.Ю., Гоц В.И., Кавалерова Е.С. и др., и в настоящее время активно проводятся исследования в направлении материалов щелочной активации. Однако, их работы ориентированы на щелочеактивированные системы гидратационного типа твердения, получаемые на основе высокоосновных ЗШО и металлургических шлаков [10].

Ученые школы Пензенского Государственного Университета (ПГУАС) под руководством Калашникова В.И. разработали безобжиговые вяжущие щелочной активации, используя отходы горной промышленности, такие как алюмосиликаты в виде изверженных горных пород. Они получили высокие показатели прочности при сжатии для прессованных образцов на основе песчаников, особенно после тепловой обработки и сухого прогрева при высоких температурах [26]. Было показано, что различные породы, такие как карбонатные, глинистые и кремнеземсодержащие, могут быть использованы в качестве вяжущих материалов в сочетании со шлаком и активаторами твердения NaOH и KOH. Это позволяет формировать каменные материалы с высокой прочностью при минимальной дозировке минерально-шлакового вяжущего [27–30].

Для улучшения эксплуатационных характеристик мелкозернистого геополимерного бетона Ерошкиной Н.А., Коровкиным М.О. и др., последователями научной школы Калашникова В.И., было предложено использование бетонного лома в качестве модифицирующей добавки в составе вяжущего в количестве до 50 % с целью снижения щелочного активирующего агента при сохранении прочностных характеристик [31].

Направлению использования различных видов природного сырья промышленных отходов для получения шлакопортландцементов и бетонов на их основе различного назначения посвящена серия работ научных групп Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) под руководством Крамар Л.Я. [32, 33] и Липецкого государственного технического университета (ЛГТУ) под руковод-

ством Бондарева Б.А. и Черноусова Н.Н. [34–36]. Проведены исследования использования доменного гранулированного шлака и природных представителей в виде замещающего компонента в составе смешанных цементов для повышения эффективености бетонных комопзитов и производсва материалов и изделий дорожно-строительного назначения.

В исследовании Урхановой Л.А. и Антроповой И.Г. [37] рассмотрена возможность использования сыннырита как ультраосновновных алюмосиликатов природного происхождения в качестве сырья в комбинации с карбонатными породами, в качестве самостоятельных вяжущих, а также в качестве добавок-ускорителей твердения как в клинкерных, так и в бесклинкерных вяжущих системах типа известково-перлитового вяжущего.

В области исследований щелочеактивированных вяжущих на основе природных видов алюмосиликатов также следует отметить работы Саламановой М.Ш. (ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова), которые посвящены получению бесклинкерных вяжущих и их применению в строительстве подземной инфраструктуры путем применения различных способов (химических, механических и механохимических) повышения реакционной способности и, как следствие, качества используемых сырьевых компонентов в результате модификации их структуры [38–40]. Фокус исследований Саламановой М.Ш. сделан преимущественно на развитие и внедрение бесклинкерной технологии в строительной отрасли с использованием тонкодисперсных минеральных компонентов различного генезиса, в том числе, и термоактивированных, в качестве основного алюмосиликатного сырья [41, 42].

Кроме того, в работах Муртазаева С.А.Ю. и Саламановой М.Ш. [43, 44] предложено получение наполненных вяжущих систем щелочной активации с использованием тонкодисперсных порошков из горных пород осадочного и магматического происхождения, которые позволяют обеспечивать показатели прочности на сжатие получаемой вяжущей системы до 42 МПа.

С точки зрения применения шлакового алюмосиликатного сырья при получении щелочеактивированных вяжущих и материалов, следует отметить труды ученых Казанского университета под руководством профессора Рахимовой Н.Р., посвященные разработке композиционных шлакощелочных вяжущих с использованием различных минеральных добавок. Этот научный коллектив исследует ме-

ханизмы твердения, структурообразования и формирования свойств камня, используя различные наполнители и взаимодействуя в системе "шлак – щелочной компонент – минеральная добавка" [45–47]. Так, исследователи предложили использование тонкодисперсной золы в качестве добавки, что позволило заменить до 50 % шлака и повысить прочность камня до 62 %, снизить образование высолов и получить вяжущие марок до М500 и бетоны классов до В30 с повышенной призменной прочностью и модулем упругости до 40 %, морозостойкостью до F800 и водонепроницаемостью до W25.

В работе Рахимовой Н.Р. и др. [48] рассмотрена возможность получения смешанных бесклинкерных цементов щелочной активации с использованием комбинации из техногенного и природного алюмосиликатного сырья: молотого гранулированного доменного шлака и кальцинированной глины с учетом отвердевания в атермальных условиях.

Также профессором Рахимовой Н.Р. в соавторстве с Фахретдиновой И.И. было разработано и запатентовано водозатворяемое геополимерное композиционное вяжущее [49], в состав которого входит многокомпонентная твердофазную смесь из алюмосиликатных материалов и щелочесодержащих наполнителей, что позволяет получать материалы путем затворения водой, по аналогии с портландцементом, что способствует упрощению технологии геополимерного синтеза.

Коллективом ученых Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС, г. Апатиты) в лице Калинкина А.М., Гуревич Б.И., Белогуровой, Калинкиной Е.В. и др. также проведен большой объем исследований, посвященных синтезу щелочеактивированных вяжущих и геополимеров. Исследования ученых ориентированы преимущественно на использование техногенных отходов различного производства в качестве алюмосиликатного компонента, введение различных минеральных модифицирующих добавок природного происхождения [50–53], а также изучение влияния механоактивационных процессов на свойства сырья и конечного вяжущего продукта.

В работе [51] были изучены смеси на основе золы-уноса и природного кальцита, подверженные механической активации с разной длительностью помола в планетарной мельнице, которые применялись для низкотемпературного синтеза геополимеров (при температуре окружающей среды). Содержание кальцита в сме-

сях составляло 0–10 масс.%. Установлено, что механическая активация сырья значительно повысила его реакционную способность по отношению к щелочному агенту, в большей степени, на ранних сроках твердения вяжущего и, в меньшей степени – на более поздних сроках твердения, обеспечивающих увеличение прочности геополимерного вяжущего до 8 и до 4 раз, соответственно. При этом, добавка природного кальцита до 10 % позволяет дополнительно увеличить показатели по прочности. Коллективом авторов также проведена аналогичная работа с использованием процесса механоактивации сырья как одной из стадий технологии геополимерного синтеза, но с введением в аналогичную вяжущую систему на основе золы-уноса добавки природного доломита также в количестве до 10 % вместо золы-уноса [52]. Однако, данные результатов по прочности продемонстрировали меньшую эффективность доломита по сравнению с кальцитом при прочих равных условиях. Добавление природного магнезита показало результаты, сопоставимые с использованием кальцита [53].

Такими образом, серией исследований, проведенных учеными института ИХТРЭМС была доказана эффективность использования механоактивации как отдельной стадии в технологии геополимерного синтеза; потенциальная возможность частичной замены основного алюмосиликатного компонента в виде золы-уноса на природные карбонаты (кальцит, магнезит, доломит) с целью улучшения прочностных характеристик, а также снижения температуры самого синтеза до 25 °С.

Профессором ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова Яценко Е.А. и ее коллегами уделено внимание получению ячеистых стекол или пеностекол для теплоизоляционно-декоративных материалов [54], экогеополимеров для дорожного строительства в арктических зонах РФ [55]. В качестве основного сырьевого алюмосиликатного компонента учеными, в основном, предлагается использование ЗШО и, в меньшей степени, природных алюмосиликатных аналогов типа опоки и диатомита [56]. При этом, учеными уделяется значительное внимание оценки пригодности сырьевых материалов не только с позиции химического состава, но и с точки зрения радиационной безопасности [57], что является одним из ключевых показателей возможности применения техногенного сырья и промышленных отходов при производстве строительных материалов [58].

Среди зарубежных ученых-современников, работающих в области щелоче-

активированных систем, следует отметить следующих наиболее выдающихся ученых: Palomo A., Puertas F., Criado M., Fernandez Jimenez A. (Испания), P. Duxson, J. van Deventer, J. Provis (Австралия), D. Roy (США), J. Malolepszy (Польша), П. Кривенко, Е. Кавалерова (Украина) и др.

Наиболее активным современным зарубежным исследователем в рассматриваемом направлении следует отметить австралийского ученого J. Provis, которым на сегодняшний день проведен большой объем исследований, посвященных широкому спектру интересов в области щелочеактивированных материалов и геополимеров, в частности, наиболее значимыми результатами его исследований является:

– разработка метода расчета индекса для оценки пригодности низкокальциевых зол-уноса для производства высокопрочных геополимеров [59]. Расчетный индекс является комплексным и предполагает учет влияния физических, кристаллографических и химических характеристик зол-уноса;

– проработка вопросов стандартизации методов оценки качества щелочеактивированных и геополимерных материалов в вопросах долговечности, принципов подбора состава сырьевой смеси, устойчивости в агрессивных средах и др. [60–64]. Следует отметить, что на сегодняшний день официальные стандарты и иные регулирующие нормативные документы для щелочеактивированных материалов отсутствуют, что в значительной степени тормозит реализацию их практического применения;

– изучение особенностей фазовых преобразований и принципов структурообразования в геле щелочеактивированных систем с различным компонентным составом и в разных условиях синтеза и дальнейшей эксплуатации [65–67];

– специфические требования к подготовке сырьевых материалов для обеспечения эффективного геополимерного синтеза [68, 69].

Также, исследования группы испанских ученых, в большей степени, посвящены изучению щелочеактивированных цементов на основе техногенного высококальциевого алюмосиликатного сырья (металлургических шлаках [70, 71] и золах-уноса [72, 73]); предложены модели формирования структуры каркаса щелочеактивированной системы в зависимости от фазового состава [74]. Большой объем исследований посвящен дифракционному, калориметрическому и спектральному видам анализа как исходного сырья, так и щелочеактивированных систем [75–79].

Так в работах Palomo A. и др. [80, 81] с использованием методов спектраль-

ного анализа было выявлено, что основными продуктами реакции щелочеактивированных систем на основе золы-уноса является аморфный алюмосиликат гель, в котором структура атомов кремния находится в четверной координации (Q^4), и онявляется прекурсором синтеза цеолитных фаз.

Помимо активной исследовательской деятельности Palomo A., по его инициативе (Instituto de Ciencias de la Construcción EduardoTorroja, Испания) в конце 2006 года на базе Международного союза лабораторий и экспертов в области строительных материалов систем и конструкций (RILEM) был создан Технический комитет в области щелочеактивированных материалов (224-AAM), который официально был утвержден в начале 2007 г. [82]. Следует отметить, что в состав этого Технического комитета вошли вышеупомянутые ученые: П.А. Кривенко, Е. Кавалерова, J. Provis, P. Duxson.

Особым случаем в ретроспективе развития материалов щелочной активации являются перлитовое и гранитное наноструктурированные вяжущие [83–86], которые были разработаны в начале 2000-х группой ученых БГТУ им. В.Г. Шухова под руководством профессора Череватовой А.В. Наноструктурированное вяжущее (НВ) представляет собой неорганическую полидисперсную вяжущую систему преимущественно силикатного или алюмосиликатного состава, образующуюся в результате постадийного мокрого помола исходного макроразмерного сырья до ультратонкого и наноразмерного состояния, с добавлением щелочного компонента. НВ характеризуется высокой концентрацией активной твердой фазы, включающей нанодисперсный компонент в количестве 3–10 %. При использовании природных алюмосиликатов (гранит, перлит), в процессе высокоэнергетического помола происходит разрушение изначальной структуры алюмосиликата и высвобождение щелочных компонентов, содержащихся в его составе, которые в последствии выступают активаторами или инициаторами твердения вяжущего.

На основании проведенного обзора литературы эволюцию и основные вехи развития геополимеров можно представить в хронологическом порядке (рисунок 1.2). Следует отметить, что последние три десятилетия это направление набирает популярность среди ученых и профильных производственных предприятий в развитых и развивающихся стран, список которых непрерывно растет. Судя по растущей тенденции проявляющегося научного и прикладного интереса к геополимерной тематике [87], это направление в ближайшей перспективе будет иметь высокую

степень реализации.

Актуальность применения геополимеров, как разновидности вяжущих щелочной активации, подтверждается сформулированными проблемами современной строительной отрасли в мировом масштабе и обозначенными задачами одного из комитетов (технический Комитет, CAM, 247-DTA) Международного союза лабораторий и экспертов в области строительных материалов, систем и конструкций (RILEM), где одна из базовых концепций сформулирована как «Повышение долговечности щелочеактивированных материалов и расширение их областей применения» [88].



Рисунок 1.2 – Эволюция развития геополимеров

Кроме того, согласно действующей Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года [89], утверждённой распоряжением Правительства Российской Федерации от 10 мая 2016 г. № 868-р, ее основными целями являются:

– создание в Российской Федерации производства номенклатуры современных высококачественных энергосберегающих и конкурентоспособных строительных материалов, изделий и конструкций как на внутреннем, так и внешнем рынках с учетом потребностей и имеющейся сырьевой базы;

– повышение доли предприятий, осуществляющих внедрение новых технологий производства строительных материалов.

Согласно раздела IV «Способы и механизмы достижения целей и решения задач Стратегии», пункта 4 «Создание комфортных, конкурентных и побудительных условий для новых производств, проведения технологического перевооружения и модернизации основных фондов отрасли» одним из обозначенных приоритетных направлений в инновационных технологиях производства промышленности строительных материалов является «…производство малоклинкерных композиционных вяжущих смесей на базе использования металлургических шлаков, золошлаковых отходов тепловых электростанций, а также бесцементных вяжущих смесей и другие варианты вовлечения в производство строительных материалов в качестве сырья техногенных отходов…».

Перспективы производства геополимеров. Столь активный интерес ученых во всем мире к геополимерным системам, в первую очередь, вызван тем, что они позволяют решать ряд наиболее острых социально-экономических задач, актуальных в глобальном масштабе, среди которых: возможность частичной или полной замены портландцемента на геополимерный аналог, благодаря сопоставимым основных эксплуатационных характеристик; возможность использования больших объемов невостребованных техногенных ресурсов в качестве ценного сырья, но с более низкой стоимостью по сравнению с природными аналогами; потенциальная возможность применения более широкого спектра сырьевых компонентов различного происхождения; возможность реализации геополимерного синтеза, исключающего высокотемпературную обработку и также вредные выбросы в виде продуктов реакции, что соответствует актуальным на сегодняшний день принципам безотходного атермального производства или принципам «зеленой» технологии; с учетом того, что фазово-минеральный состав геополимеров, преимущественно состоит из минералов, прямые аналоги которых встречаются в природных неорганических структурах, то с большой долей вероятности можно предполагать их высокую степень долговечности в процессе эксплуатации (рисунок 1.3) [90].

Предложенный Дж. Давидовичем геополимер можно представить как материал, получаемый в результате смешения трех основных компонентов: алюмосиликата кислого состава, щелочного активатора и воды, и дальнейшего отвердевания полученной щелочеалюмосиликатной суспензии либо в естественных условиях, либо в условиях термической обработки (рисунок 1.4).

С целью изучения особенностей геополимерного синтеза, а также для придания конечному материалу тех или иных характеристик, в качестве исходных сырьевых материалов учеными используется широкий спектр компонентов различного генезиса, среди которых: природные сырьевые материалы, такие как алюмосиликатные эффузивные (например, перлит), интрузивные (например, гранит) и метаморфические породы различного минерального состава (например, кварцитопесчаник), гораздо реже: мономинеральные породы и даже отдельно выделенные минералы, такие как, каолинит, альбит, полевой шпат, метакаолин, десмин и др. Среди техногенных продуктов в качестве сырья для геополимеров используют отходы производства, такие как золы-уноса, доменные шлаки, рисовая шелуха и т.д.



Рисунок 1.3 – Перспективы использования геополимеров

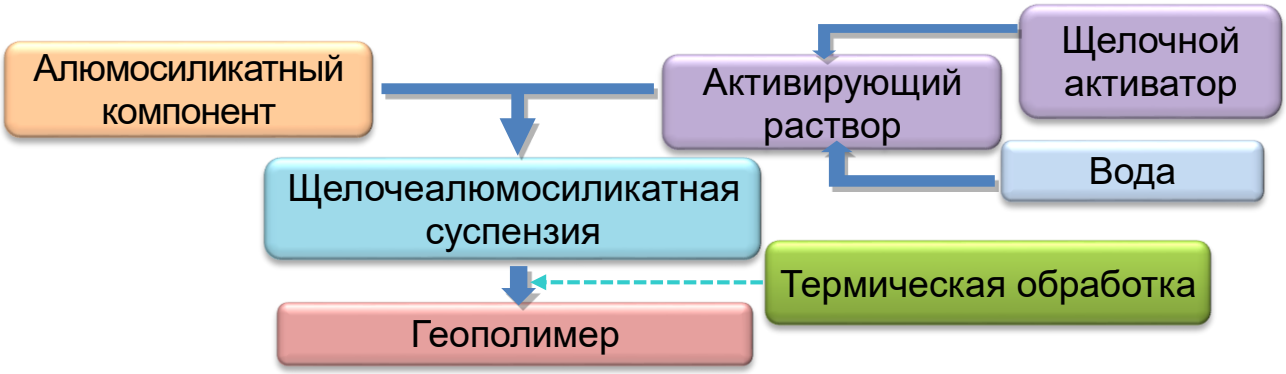


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема геополимерного синтеза

Твердение геополимеров аналогично классическим органическим полимерным системам, осуществляется по механизму поликонденсации в условиях низких

температур. При этом, формулировка «ГЕОполимеры» обоснована их синтезом на основе минеральных компонентов.

Геополимеры, получаемые на основе высококачественного сырья, имеют высокую плотность, выдерживают большое давление и устойчивы к повышенным температурам и т.д. [63, 91–93]. На их основе разрабатывают практически весь спектр строительных материалов, для которых традиционно применяют портландцемент: плотные и ячеистые бетоны; материалы специального назначения (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Свойства геополимерных вяжущих, сферы применения и материалы на их основе

Среди основных эксплуатационных характеристик геополимеров можно выделить следующие:

Быстрое схватывание и высокая прочность. При правильном подборе сырьевых компонентов можно получать быстротвердеющие геополимерные вяжущие с ранними сроками схватывания в условиях естественных температур твердения, обеспечивая при этом довольно высокие показатели прочности на сжатие на ранних сроках твердения. Так, например, в работах [94, 95] были синтезированы образцы геополимера на основе метакаолина с прочностью на сжатие может до 15–30 МПа в возрасте 4 часов твердения при комнатной температуре с тенденцией последующего увеличения этого параметра.

В исследовании Саламановой М.Ш. [96] установлено, что сроки схватывания щелочеактивированных вяжущих можно регулировать за счет использования ускорителя твердения кремнефтористого натрия и варьирования его дозировки в вяжущей системе.

Геополимер также имеет большой потенциал в качестве строительных материалов для 3D-печати из-за его более высокой скорости структурообразования и, как следствие, более высокой прочности на начальных сроках твердения [97].

Высокая коррозионная стойкость. В процессе фазообразования формирования геополимера, в его структуре не образуются сульфатные минералы типа эттрингита (по сравнению с портландцементом), ответственного за сульфатную коррозию материала в процессе его эксплуатации. Благодаря этому для геополимерных материалов характерна высокая устойчивость к агрессивным кислым средам.

В работах [98, 99] установлено, что скорость разрушения геополимера в 5 % растворах серной или соляной кислот составляет примерно 1/13 и 1/12, соответственно, по сравнению со скоростью разрушения портландцемента при прочих равных условиях. Коррозионная стойкость геополимер также может быть связана с более плотной структурой каркаса и, как следствие, низкой проницаемостью. В рамках работы [100] на основе композита из метакаолина, золы-уноса и щелочного компонента получены материалы, ориентированные для защиты от коррозионного воздействия хлоридов.

В исследованиях Щербаня Е.М., Стельмаха С.А. и др. [101] была изучена коррозионная стойкость геополимеров к воздействию органических кислот: молочной, уксусной и щавелевой. Авторами было установлено, что образцы геополимерного бетона после выдержки в агрессивной среде в течение 90 суток продемонстрировали меньшие значения в потере прочности (до 6 %), а также в потере массы (до 10

%) по сравнению с аналогом на традиционном портландцементном вяжущем.

Высокая клеящая способность / адгезия. В результате синтеза геополимера в результате щелочной активации формируется щелочеалюмосиликатная субстанция, характеризующаяся высокощелочной средой. Благодаря этому, в процессе контактирования геополимерной суспензии с поверхностью с высокой долей вероятности имеет место поверхностное растворение контактируемой поверхности (в случае материалов минерального состава) в щелочной среде, т.е. происходит химическое взаимодействие и, как следствие, химическая адгезия, сила сцепления которой, как правило, значительно выше сил сцепления при механической адгезии, которая характерна для цементных систем. [97, 102].

Хорошая термическая стабильность и высокая термостойкость. Благодаря схожести химических составов сырья, используемого для синтеза керамических и геополимерных материалов, геополимеры, подобна керамике, способны проявлять устойчивость к воздействию высоких температур. Так, в исследовании [103] было установлено, что при 800°C линейная усадка геополимера составляет до 0,2 %, при этом прочность снижается не более, чем на 40 %, в то время как портландцементный камень разрушается. Таким образом, геополимеры демонстрируют значительно более высокие термостойкие характеристик, по сравнению с портландцементным камнем.

Пониженный коэффициент теплопроводности. Теплопроводность плотного геополимера в среднем составляет 0,24–0,38 Вт/(м·К), что примерно на 50 % ниже по сравнению с портландцементными аналогами с теплопроводностью ≈ 0,69 0,24–0,38 Вт/(м·К). По теплопроводности геополимеры можно сравнить с традиционным огнеупорным кирпичом (≈0,3–0,4 Вт/(м·К)).

Теплоизоляционные и теплоотражающие материалы, предложенные китайскими учеными [104], состоят из метакаолина и раствора жидкого стекла в качестве связующей матрицы. В качестве наполнителей – порошкообразный тальк, полые стеклянные микросферы и порошкообразный серицит.

Высокая ударопрочность. Для геополимерной матрицы характерно наличие преимущественно стекловатой или скрытокристаллической структуры, что позволяет обеспечивать геополимерным материалам более высокую ударную вязкость и, как следствие, стойкость к внешним ударным воздействиям по сравнению с кристалличе-

ски структурированными материалами. Однако, использование дополнительных армирующих фиброэлементов, а также пластифицирующих добавок способствует обеспечению эластичной прочности, сопоставимую с прочностью на сжатие [105, 106].

Долговечность. Как уже было отмечено ранее, изделия и сооружения на основе геополимерных аналогов, датированные периодом 2000 тысячелетия до н.э., были обнаружены современниками в отличном состоянии. В первую очередь, ученые объясняют это тем, что фазово-минеральный состав матрицы найденных архетипов представляет собой перечень минералов, встречающихся в природе, т.е. имеет природные аналоги, которые сформировались и сохраняются в недрах земли миллионы лет. Это, по мнению ученых, является прямым свидетельством долговечности геополимеров. В подтверждение фазово-структурной теории следует привести вышеперечисленные характеристики (как коррозионная стойкость, стабильность в условиях высоких температур, а также в условиях температурных перепадов, водостойкость и ударопрочность и др.), наличие которых у щелочеактивированных систем в целом и у геополимеров, в частности, определены и доказаны экспериментально, и их проявление в совокупности позволяет с большой долей уверенности говорить о геополимерных материалах, характеризующихся долговечностью.

Иммобилизация токсических и радиоактивных элементов. Благодаря способности геополимеров «связывать» и стабилизировать вещества в своей структуре, были изучены и предложены варианты использования геополимеров при производстве емкостей для скопления и захоронения отходов, содержащих тяжелые металлы и радиоактивные элементы [107].

Биопозитивность. На основании результатов химико-биологических исследований были установлены такие ценные свойства геополимеров как нетоксичность, биосовместимость, пропускная способность лекарственных препаратов, что позволило ученым разработать геополимерный материал на основе метакаолина, используемый для производства оболочек для лекарственных препаратов [108].

Ниже приведены примеры получения геополимерных материалов, сочетающих в себе сразу несколько ценных эксплуатационных характеристик. Peng M. X. и др. [109] предложили способ получения прочных геополимеров на основе низкоактивного каолинита путем его термической обработки при температуре 950 °C. Предложенный метод позволяет получать геополимерные вяжущие с прочностью на

сжатие до 47 МПа. Nasvi M. C. M. с коллегами [110] установили возможность использования геополимеров для строительства подземных скважин, находящихся в условиях высоконапряженного состояния. Кроме того, данные системы обладают кислотостойкими характеристиками, низкой проницаемостью и, как следствие, долговечностью. В исследованиях Khosravanihaghighi A. и др. [111] было предложено использование геополимера, содержащего карбид кремния, в качестве «зеленого» покрытия с высокими показателями огне-, водо- и атмосферостойкости для жаропрочных сплавов. Также изучена и установлена возможность получения геополимерных материалов, с самоочищающимися свойствами за счет введения в состав матрицы компонентов ZnO и TiO_2, инициирующих фотокаталитический эффект.

Таким образом, проведенный анализ научной литературы по вопросу ретроспективы и перспектив производства геополимерных вяжущих показал, что материалы щелочной активации и, в частности, геополимеры, демонстрируют непрерывно растущую популярность в качестве материала строительного назначения среди ученых-материаловедов во всем мире, что подтверждает перспективность как развития данного научного направления, так и технологического потенциала данного класса вяжущих и материалов на их основе.

1.2 Сырьевая база и требования, предъявляемые к сырью для производства геополимерных вяжущих и материалов на их основе

Важным аспектом в технологии производства геополимерных вяжущих и материалов на их основе, как и любых строительных композитов, является рациональное использование сырьевой базы. Необходимо учитывать такие факторы как: доступность сырья и его запасы (в случае природного) или объемы производства (в случае синтезированного или техногенного); комплексность технологии подготовки сырья; возможность обеспечения заданных свойств конечного композита; качество (например, реакционная способность); стоимость и др. Согласно представленной схеме (рисунок 1.6), для выявления эффективности применения сырьевого материала, все параметры в верхней части, отвечающие за экономическую эффективность, должны быть сопоставлены с параметром, отвечающим за эксплуатационную эффективность, выраженную, как правило, реакционной способностью.

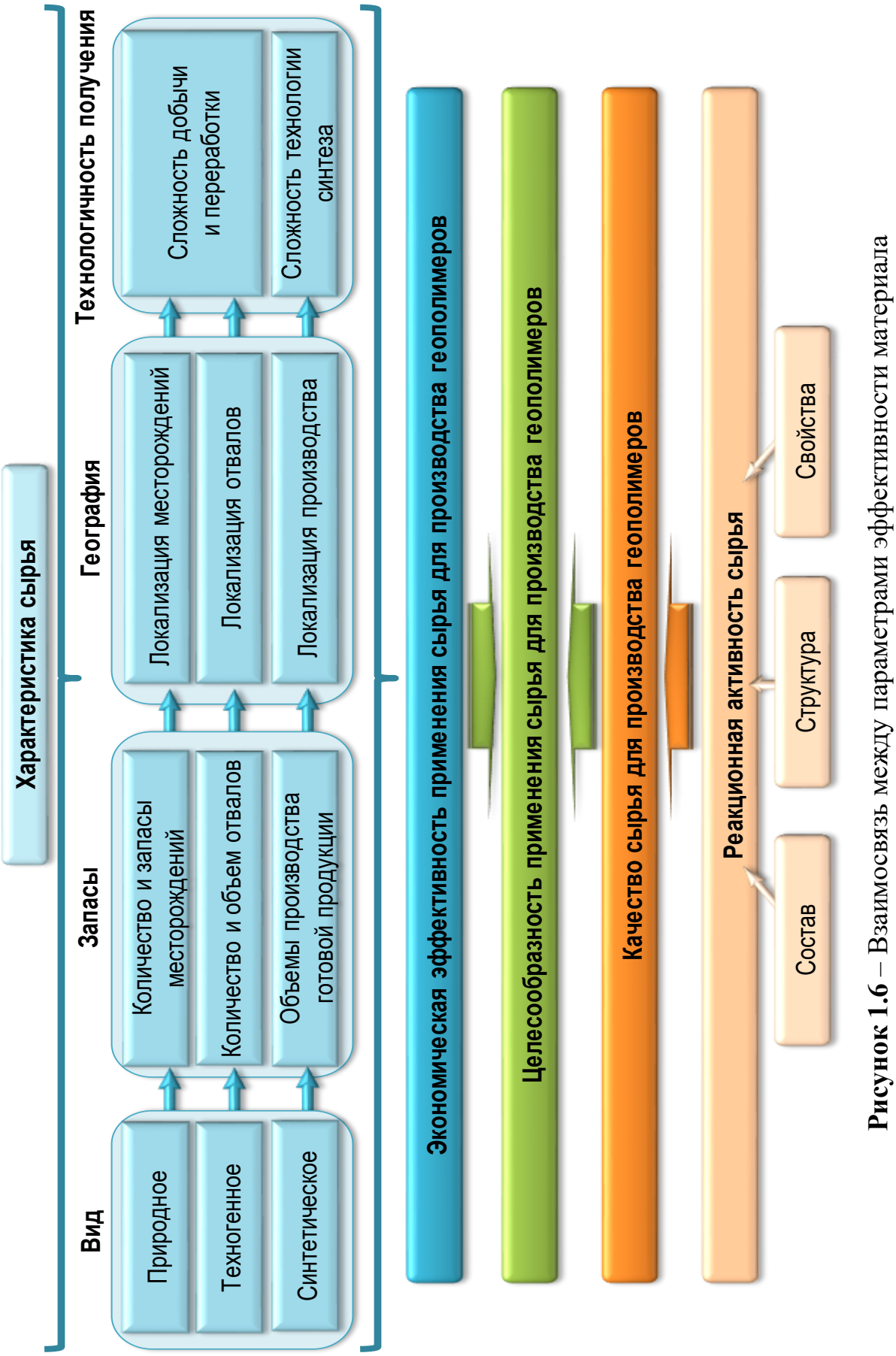


Рисунок 1.6 – Взаимосвязь между параметрами эффективности материала и целесообразностью его применения

Так, при использовании природного и специально синтезированного сырья, для которого такие параметры как степень ограниченности запасов, стоимость обработки или синтеза и, как следствие, дороговизна, целесообразность применения может быть оправдана либо высокими эксплуатационными показателями, либо приданием конечному композиту уникальных характеристик. В этом случае, использование слабоактивных видов синтетического сырья нецелесообразно.

С другой стороны, вопросы практического применения легкодоступного дешевого сырья, имеющего довольно большие запасы независимо от его качества, носят иной характер. В случае экономичного и высокоактивного сырья для геополимеров, эффективность его использования очевидна. Однако, если дешевое сырье обладает слабой реакционной способностью или иными низкими характеристиками, то нельзя говорить однозначно о нецелесообразности его применения.

На сегодняшний день существует большой опыт исследований по вопросу синтеза щелочеактивированных вяжущих и геополимеров различной функциональной направленности, поэтому в качестве сырья для их получения изучен довольно широкий спектр алюмосиликатов и активирующих их компонентов (рисунок 1.7). При этом в мировой практике имеется опыт использования для синтеза геополимеров алюмосиликатного сырья природного, синтетического и техногенного происхождения.

Согласно представленной классификации, к природному сырью, которое может использоваться в качестве основного компонента вяжущих, относятся алюмосиликатные горные породы различного генезиса, среди которых можно выделись те, которые, согласно литературным источникам, уже рассматривались различными учеными как основа геополимерных вяжущих: магматические интрузивные (граниты); магматические эффузивные (перлит, цеолит, обсидиан, трепел, базальт, дацит, вулканический пепел); осадочные (каолинитовая глина, монтмориллонитовая глина, латерит, лесс, аргиллит); метаморфические (тальковый сланец, полевошпатовый гнейс).

Среди техногенных алюмосиликатов можно выделить отходы горнодобывающей, металлургической и топливной промышленностей; отходы сельского хозяйства и бытовые отходы.

К отходам горнодобывающей, металлургической и топливной промышленностей следует отнести:

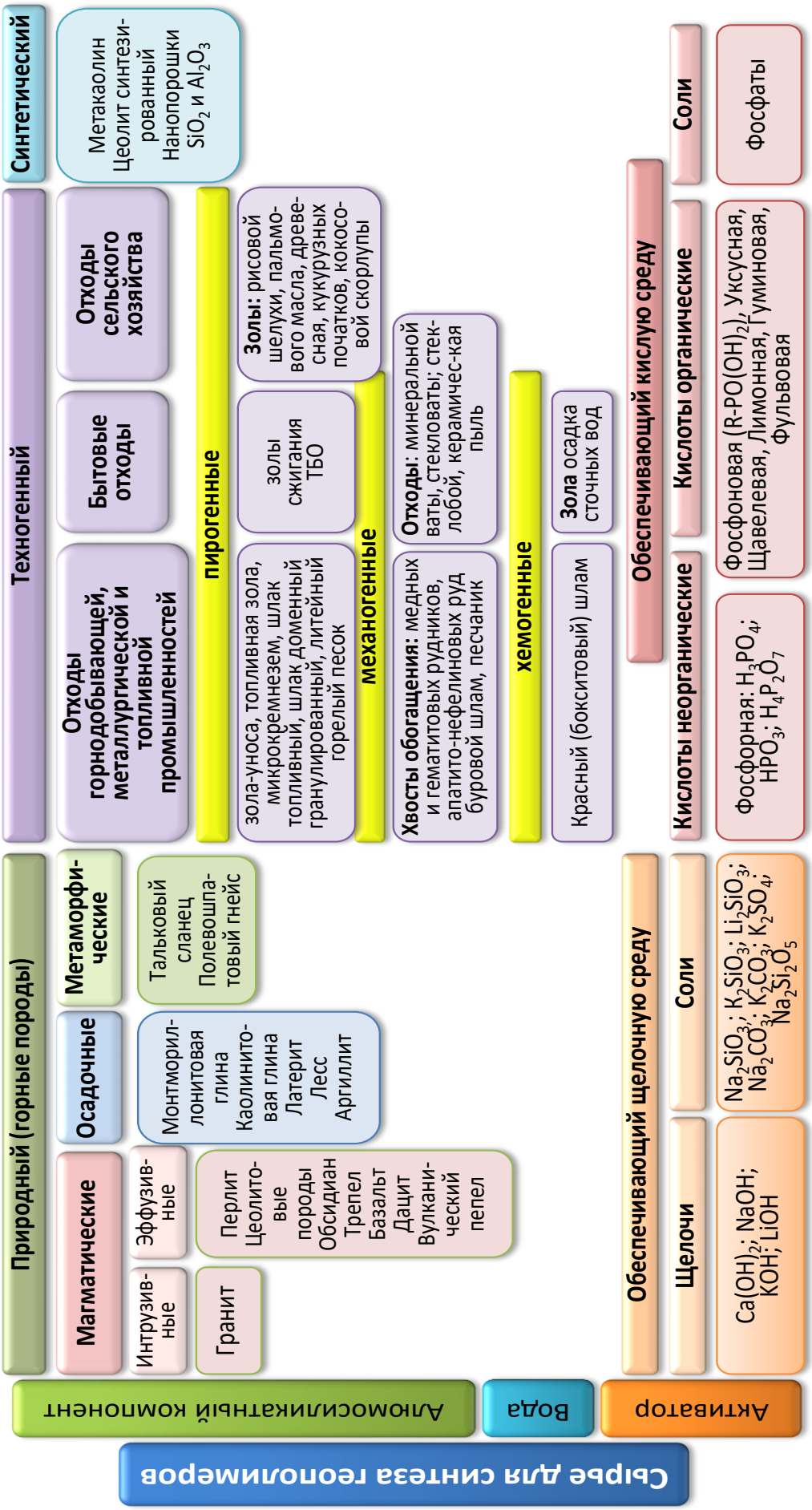


Рисунок 1.7 –. Сырьевые компоненты для синтеза геополимеров

– механогенные отходы, формирующиеся при добыче (вскрышные, попутно добываемые породы, буровой шлам) и переработке (хвосты обогащения медных и гематитовых рудников, апатито-нефелиновых руд) полезных ископаемых. Их формирование связано с механическим воздействием на исходные горные породы, при котором минеральный состав остается неизменным, либо происходит его изменение путем выделения полезного компонента, но без изменения состава вмещающего полезный компонент вещества; – пирогенные отходы (топливные и металлургические шлаки, золы, золы-уноса, литейный горелый песок, микрокремнезем). Их формирование связано с высокотемпературным воздействием на исходное природное сырье, что приводит к существенным изменениям его минерального, а также химического состава;

– хемогенные отходы (красный или бокситовый шлам) являются побочными продуктами химических реакций, предусмотренных промышленным процессом (как правило, в технологиях обогащения) с целью извлечения необходимого продукта из исходного некондиционного сырья. Химический состав этих видов отходов является комбинацией из оксидов исходного (обрабатываемого сырья) и применяемых для его обработки химических реагентов.

Бытовые алюмосиликатные отходы для геополимерного синтеза также можно классифицировать на:

– механогенные (стеклобой, керамическая пыль, отходы минеральной ваты, стекловаты), образующиеся в результате обработки конечных изделий (распил, шлифовка и т.д.) и измельчения некондиционной и отбракованной продукции;

– пирогенные – золы от сжигания твердых бытовых отходов;

– хемогенные – (осадки сточных вод), образующиеся в процессе реагентной очистки сточных вод.

В свою очередь, перечень сельскохозяйственных отходов состоит из представителей пирогенного типа. Это, как правило, золы от сжигания остатков с/х культур: рисовой шелухи, древесных отходов, кукурузных початков, кокосовой и пальмовой скорлупы и т.д.

Перечень синтетических представителей алюмосиликатного сырья значительно меньше по сравнению с природными и техногенными: метакаолин, синтетический цеолит, синтезированные нанопорошки SiO_2 и Al_2O_3, что имеет под собой

логическую подоснову, заключающуюся в ресурсо- и трудоемкости процесса получения и как следствие, большой ограниченности в объемах производства.

Как уже было отмечено, рациональное применение сырья считается одним из важнейших аспектов в получении материалов в строительстве. В этом смысле, использование техногенных отходов является наиболее выгодным, поскольку при функционировании того или иного промышленного объекта происходит постоянное формирование отходов, в зависимости от вида производства – как правило постоянного состава, а кроме того решается задача по утилизации, что обеспечивает снижение техногенного влияния на окружающую сферу. Однако необходимо учитывать объемы формируемых отходов для обеспечения возможности бесперебойной работы предприятий по выпуску строительных материалов на основе геополимерных вяжущих.

Эта стратегия подтверждается тем, что перечень техногенных алюмосиликатов, исследуемых или уже реально используемых в качестве прекурсоров для щелочеактивированных и геополимерных материалов значительно превалирует над синтетическими и природными аналогами.

В подтверждение этому, анализ современных исследований [112–115] (преимущественно европейских государств, а также Китая) позволил выявить, что отходы, чаще всего используемые для синтеза щелочеактивированных систем, в частности, геополимеров и материалов на их основе – это алюмосиликатные твердофазные компоненты техногенного происхождения.

Техногенные алюмосиликаты

*Зола-уноса***.** Учитывая расположение промышленных предприятий, имеющих техногенные отходы, удовлетворяющие требованиям для получения щелочеактивированных и геополимерных материалов, в последние годы наиболее высокий потенциал использования отмечается у зол-уноса тепловых электростанций. Данное направление является перспективным. В первую очередь, это вызвано низкой степенью утилизации этого отхода и, таким образом, непрерывным их складированием в колоссальных объемах.

Следует отметить, что объемы золошлаков, в частности, зол-уноса, которые накоплены в отвалах на территории РФ по состоянию на 2021–2022 гг. и требуют утилизации, составляют порядка 23,3 млн. т [116]. По данным Национальной ассо-

циации развития вторичного использования сырья (АРВИС) [117], в России повторному использованию на сегодняшний день подвергается около 12 % образующихся золошлаковых отходов. В США и Европе аналогичный показатель в 3 раза выше, однако и эти значения также нельзя считать удовлетворительными.

В соответствии с Российским стандартом ГОСТ 25818-2017, зола-уноса тепловых электростанций (ТЭС) представляет собой дисперсный порошок, который является побочным продуктом сгорания угольного топлива. Зола-уноса, в основном, состоит из частиц неправильной формы, а также сферических, иногда, полых образований [118]. Диаметр этих частиц находится в интервале от 5 до 200 мкм. Отличительной характеристикой, являющейся весьма важной, с точки зрения оценки вещества как сырья для получения геополимерных вяжущих, является преобладание в золах аморфизованного вещества.

В зависимости от химического состава золы-уноса обладают гидравлической (высококальциевые золы) либо пуццолановой (низкокальциевые) активностью.

Производя анализ отечественной и зарубежной литературы, посвященной золам-уноса ТЭС, следует руководствоваться двумя стандартами (ГОСТ и ASTM), на которые ссылаются ученые в отношении зол. Так, согласно Российскому стандарту ГОСТ 25818-2017 [118], золы-уноса следует различать по содержанию в них оксидов щелочеземельных металлов на кислые и основные.

Золы-уноса кислого состава являются побочными продуктами сжигания антрацитового и каменного углей. Содержание CaO в составе золы-уноса этого типа не должно превышать 10 % (масс.).

Золы-уноса основного состава получают в результате сжигания бурых углей. Концентрация CaO в их составе должно быть от 10 % и выше (масс.).

В то же время, согласно международному стандарту ASTM C618-01 [119], золы-уноса по химическому составу делят на классы F и C. Зола класса F характеризуется содержанием оксида CaO менее 20 % и минимальным содержанием группы основных оксидов «SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3» – не менее 70 %. К золе класса C предъявляются следующие требования: содержание оксида CaO – более 20 %; концентрация группы основных оксидов «SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3» – не менее 50 %.

По способу удаления золы-уноса подразделяются на золы сухого и мокрого отбора. Также существует понятие топливной золы. Однако, отличие топливных зол от зол-уноса состоит только в их дисперсности. При сухом способе при помощи

циклонов собираются большие частицы золы, а с использованием электрофильтров – мелкие. Вместе с тем, электрофильтр собирает различные фракции золы на каждом слое [120]. При этом на более крупных фильтрах улавливаются золы, а на более мелких – золы-уноса.

Американский институт бетона (ACI 116R) определяет золу-уноса как «мелкодисперсный остаток, образованный в результате сгорания перетертого или порошкообразного угля и удаляемый с дымовыми газами из зоны сгорания с помощью системы удаления частиц» [121]. Исходное угольное топливо, в зависимости от собственных генетических характеристик (химический и минеральный составы), а также технологических параметров его сжигания (дисперсность сжигаемого материала, температура и длительность пребывания в зоне горения), влияет на такие характеристики золы-уноса как: химический, фазовый (кристаллическая и аморфная составляющие) и минеральный составы, морфоструктурные особенности, физико-механические характеристики (плотность, пористость, гранулометрический состав, дисперсность) и, как следствие, на реакционную способность по отношению к различным компонентам, таким как вода, щелочные активаторы в процессе геополимеризации (рисунок 1.8).

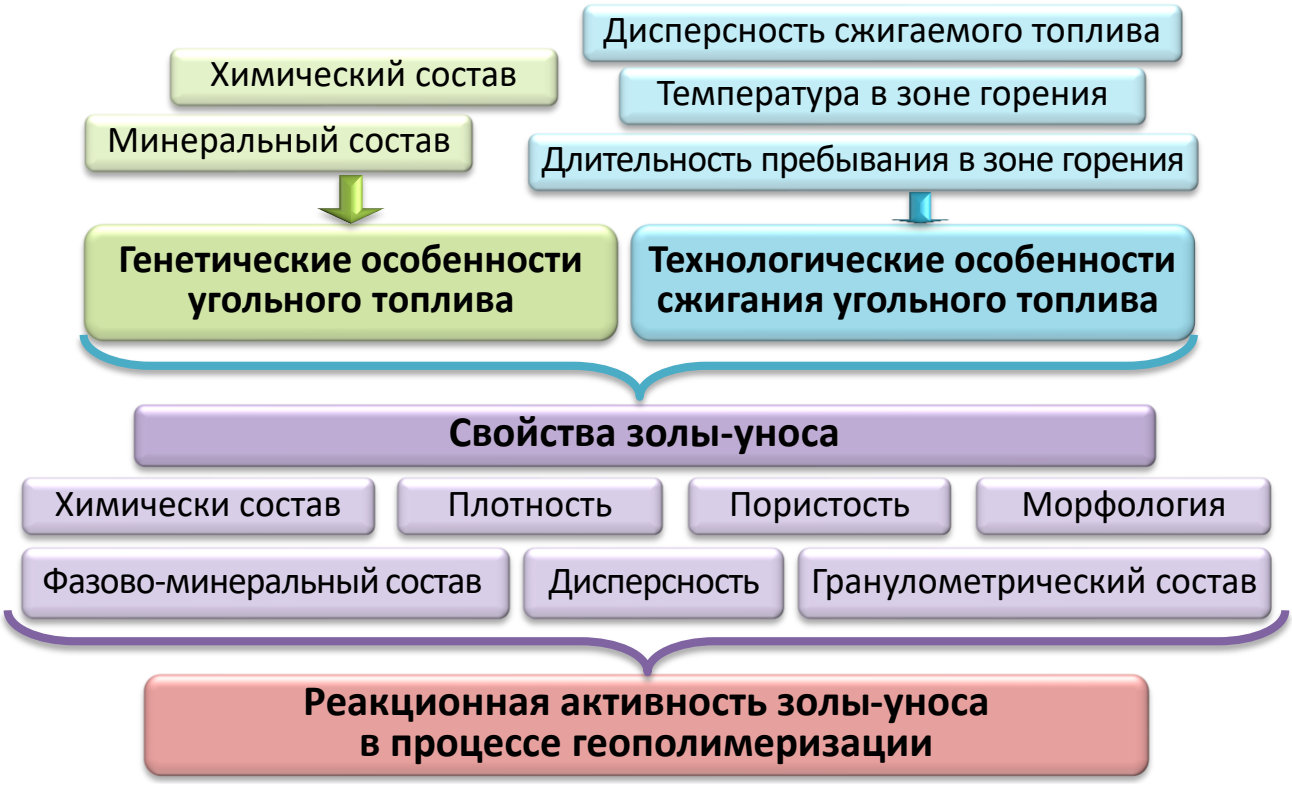


Рисунок 1.8 – Взаимосвязь типа угольного топлива и свойств получаемой золы-уноса

При получении геополимербетона обычно применяется зола-уноса низкокальциевого состава, включающая до 80 % оксидов Al_2O_3 и SiO_2, от 10 до 20 % Fe_2O_3 и не более 5 % CaO. Концентрация органического остатка (угля), несгоревшего при обжиге, в золе – не более 2 %.

Концентрация оставшегося при сгорании угля является фактором состава золы-уноса. Остатки несгоревшего угля, являющегося инертным компонентом в реакционной среде, на стадии структурообразования негативно влияют на процесс твердения и формирующиеся свойства вяжущего.

Геополимеры на основе зол-уноса достаточно хорошо изучены и известны своими высокими эксплуатационными свойствами: низкой ползучестью и усадкой, огнестойкостью, устойчивостью к действию солей и кислот [122–124].

Топливный (котельный) шлак представляет собой крупнозернистый негорючий побочный продукт от сжигания лигнита, полубитуминозного угля или антрацита. Он образуется в топках тепловых агрегатов, посредством скопления в нижней части топочного пространства и последующего удаления в расплавленном или спёкшемся состоянии. Частицы котельного шлака обычно имеют размер от 0,5 до 5,0 мм и характеризуются гладкой поверхностью. Однако, если газы задерживаются в шлаке при его охлаждении, он может иметь несколько пористую структуру.

Согласно данным исследований [125] установлено, что добавление топливного шлака позволяет обеспечивать более высокую степень уплотнения и бóльшую однородность геополимерной субстанции (даже, несмотря на высокую концентрацию несгоревшей органической составляющей). Это позволяет обеспечивать более низкий показатель вариации в значениях по прочности, в особенности, на поздних сроках твердения.

Металлургический доменный гранулированный шлак. Доменный шлак образуется как побочный продукт производства чугуна из железной руды в результате охлаждения несгоревшей минеральной части. Если расплавленный шлак подвергают быстрому охлаждению в воде под высоким давлением, то в результате образуется стекловидная мелкозернистая субстанция SiO_2–CaO–Al_2O_3–MgO состава. В исследованиях T.W. Cheng, J.P. Chiu и др. [126] было выявлено, что активация доменного гранулированного шлака щелочами и солями щелочных металлов (Na_2SiO_3 и KOH) позволяет получать огнестойкие (с температурой выдержки до 1100 °C) и прочные материалы с прочностью на сжатие до 79 МПа.

Также имеет место опыт совместного применения золошлаков при получении щелочеактивированных систем, а также геополимеров. Так, например, для получения геополимерного связующего с использованием золы-уноса возможно применение доменного гранулированного шлака в виде замещающего компонента, который в вяжущей системе может содержаться в количестве до 50 % и выше. Такое повышенное содержание шлака позволяет считать вяжущее гибридным.

Как правило, доменный гранулированный шлак используют в сочетании с основной или высококальциевой золой-уноса, при активации щелочью NaOH.

Использование добавки доменного шлака в этом случае позволяет повысить прочность камня, ускорить темпы набора прочности, а также снизить его усадочные деформации.

Красный шлам представляет собой промышленный отход, образующийся при переработке бокситов в глинозем с использованием процесса Байера. Он состоит из различных оксидных соединений, в том числе оксидов железа, которые придают ему красный цвет. Из-за высокого показателя щелочности шлама при неправильном хранении он может представлять значительную опасность для окружающей среды. В качестве эффективного метода его безопасного хранения, переработки и утилизации в работе Nan Ye и др. [127] был синтезирован геополимер с использованием этого побочного продукта, который способен обеспечивать 28-суточную прочность на сжатие до 31,5 МПа.

Следует отметить, что широкое применение щелочеактивированных вяжущих на основе золошлакового сырья может быть целесообразно как с экологической, так и с экономической точек зрения в технологиях «зеленого строительства», которые учитывают рациональное использование отходов промышленности.

Кроме того, среди промышленных алюмосиликатных отходов также следует выделить вскрышные породы, применяемые для получения щелочеактивированных и геополимерных материалов: аргиллит, песчаник, лесс и др.

Аргиллит представляет собой мелкозернистую осадочную горную породу, состоящую преимущественно из затвердевших частиц глины. Глинистые породы в основном представляют собой литифицированные илы. Они содержат переменное количество частиц размером менее 0,063 мм. Аргиллиты переходят в сланцы, когда развивается делящаяся слоистость, типичная для сланца. Другое название слабо литифицированных аргиллитов – глинистые сланцы.

В исследовании Dupuy et al. [128, 129] было выявлено, что геополимеры на основе смесей из каолина и аргиллита, характеризуется термической стойкостью при температурах до 1000 °C. При этом, увеличение содержания аргиллита в составе геополимера до 67 % способствует и повышению механической прочности. Однако, следует отметить, что эффективность протекания геополимеризационных процессов и, следовательно, формирование эксплуатационных свойств аргиллитового геополимера в значительной степени зависит от реакционной способности содержащегося глинозема, а также особенностей трансформации карбонатных фаз в процессе щелочной активации.

Песчаник представляет собой обломочную осадочную горную породу, состоящую в основном из силикатных зерен размером от 0,06 до 2 мм. Песчаники составляют около 20–25 % всех осадочных пород. Бóльшая часть песчаника состоит из кварца или полевого шпата как наиболее устойчивых минеральных образований к процессам выветривания. В исследовании Changming L. и др. [130] показано, что при использовании песчаника в качестве основного алюмосиликатного компонента при синтезе геополимеров, максимальные значения показателя прочности на сжатие составляют порядка 20 МПа, при этом обеспечивается довольно высокий показатель водостойкости, который характеризуется коэффициентом размягчения 0,86 в возрасте 90 суток.

Лесс – это горная порода осадочного происхождения, которая образована эоловыми (переносимые ветром) отложениями. Лесс на 80 % состоит из песка и ила примерно в равных пропорциях, а оставшиеся 20 % – из глины. Гранулометрически лесс представляет собой отдельные или сцементированные карбонатом кальция частицы размером в диапазоне от 20 до 50 мкм.

Исследованиями Jean-Baptiste Mawulé Dassekpo и др. [131] было установлено, что смесь лесса (до 70 %) и доменного гранлированного шлака, активированная оксидами и солями щелочных металлов (NaOH и Na_2SiO_3), способно формировать прочную геополимерную структуру до 28 МПа.

Среди распространённых техногенных алюмосиликатов в виде сельскохозяйственных отходов используются следующие: древесная зола, зола сжигания рисовой шелухи, зола от производства пальмового масла.

Древесная зола, используемая в щелочеактивированных системах, представляет собой отход, собранный с электрофильтра заводов по производству бумаги,

где древесина используется в качестве топлива, а тепло вырабатывается путем сжигания, в частности, эвкалиптовых лесных отходов, лигноцеллюлозной биомассы и др. В работе [132] установлено, что замена золы-уноса в составе геополимерной смеси до 30 % древесной золой способствует улучшению по показателям прочности, а также регулированию сроков схватывая свежеприготовленной геополимерной пасты.

Зола рисовой шелухи является еще один из перспективных и активно изучаемых представителей агрокультурного техногенного алюмосиликатного сырья для геополимерного синтеза. Выработка этого отхода является довольно крупнотоннажной и достигает 500 млн. тонн в год в мировом масштабе. Основным производителем рисовой шелухи являются азиатские страны. Например, в Индии каждый год вырабатывается 12 млн. тонн рисовой шелухи [133].

В процессе сжигания органической части рисовой шелухи, происходит сгорание органической составляющей, однако в ее составе присутствует около 20 % минеральной компоненты, которая остается в форме золы. Зола рисовой шелухи, в большей степени состоит из аморфного кремнезема. В вяжущих материалах гидратационного типа твердения этот алюмосиликат может быть применен в качестве высоко реакционно активного пуццолана.

Для геополимерных материалов с использованием золы рисовой шелухи наблюдаются более высокие значения компрессионной прочности, а также улучшенная стойкость к высокотемпературному воздействию и действию кислот по сравнению с цементными аналогами [115].

Согласно литературному обзору, проведенному в направлении используемого сырья для щелочеактивированных материалов и геополимеров было выявлено, что в некоторых странах, в том числе в Японии [134], сырьем могут служить отходы рисовой шелухи в сочетании с метокаолином.

Зола от производства пальмового масла – это отходы, получаемые из котлов пальмового маслобойного завода путем сжигания скорлупы и шелухи пальмового масла при температуре 800 °C. Эта зола также обладает вяжущими свойствами в результате щелочной активации, и способна формировать прочную структуру. В исследованиях [135] было установлено, что использование топливной золы от производства пальмового масла в составе щелочеактивированной алюмосиликатной

смеси до 45 % способно обеспечивать показатели прочности на сжатие получаемого тяжелого геополимербетона до 41,5 МПа.

В качестве представителя бытовых отходов, пригодных для синтеза геополимеров, следует выделить керамическую пыль, отработанную минеральную вату, стекловату, а также стеклобой.

Минеральные ваты имеют большой потенциал в качестве геополимерных прекурсоров, поскольку они имеют подходящий химический и минеральный составы, что позволяет обеспечить конечным композитам высокие механические свойства [136].

Керамическая пыль, как правило, является побочным продуктом, который образуется в результате полировки керамической плитки. Он состоит преимущественно из оксидов SiO_2 и Al_2O_3, поэтому, благодаря своему алюмосиликатному составу, он может использоваться в качестве сырьевого компонента в геополимерных системах. Так, в исследовании Amin Sh. K. и др. [137] было выявлено, что использование керамического порошка в составе геополимерной смеси, активированной комплексом из щелочей $Ca(OH)_2$ и NaOH, позволяет интенсифицировать процессы геополимеризации и, как следствие, кинетику набора прочности получаемых материалов. Кроме того, установлено, что геополимерные системы на основе керамического порошка и золы-уноса демонстрируют высокие показатели кислотостойкости [138].

Стеклобой – это отбракованные и некондиционные стеклянные изделия, а также остатки от производства и обработки стеклянных изделий. В Латвии проводились исследования по созданию пористых щелочеактивированных материалов на основе отходов стекла [139].

Природные алюмосиликаты.

Каолинит представляет собой минерал класса силикатов со слоистой структурой, который формируется в результате химического выветривания каркасных алюмосиликатных минералов, типа полевой шпат. Ежегодная добыча этого минерала в мире составляет несколько млн. тонн. Поэтому, благодаря своему химическому составу и объему добываемых запасов, каолинит также является перспективным видом сырья для геополимерных композитов.

Опыт использования каолина как основного алюмосиликатного сырья для

синтеза геополимеров представлен в работе [140], где авторы инициировали геополимеризационный процесс путем щелочной активации каолина смесью из растворов NaOH и силиката натрия. Однако, результаты исследования показали довольно низкие показатели по прочности этой вяжущей системы.

Монтмориллонит, по аналогии с каолинитом относится к минеральным образованиям подкласса слоистых силикатов, образующихся в результате осаждения из водных растворов. В виде пород каолинит и монтмориллонит представляют собой каолинитовую и монтмориллонитовую глины, соответственно.

Гранит представляет собой полнокристаллическую полиминеральную кислую породу магматического интрузивного генезиса. Породообразующими являются кварц и минералы класса алюмосиликатов. Отечественными учеными Ерошкиной Н.А и Коровкиным М.О. [141] была изучена возможность получения геополимера на основе гранита. Авторами было предложено геополимерное вяжущее, где в качестве алюмосиликатной составляющей использовалась смесь из тонкодисперсного гранита и добавки доменного гранулированного шлака в количестве 24 %, активированных смесью из NaOH и Na_2SiO_3. Разработанное геополимерное вяжущее характеризуется показателями прочности на сжатие и на изгиб до 50 МПа и 6 МПа, соответственно, а также усадочными деформациями не более 0,56 мм/м.

Латерит представляет собой рыхлую горную породу, преимущественно состоящую из глинозема и окислов железа, благодаря чему он имеет ржаво-красную окраску. Латериты формируются в результате интенсивного и продолжительного выветривания подстилающей материнской породы, обычно в условиях высоких температур и обильных осадков с чередованием влажных и засушливых периодов.

Авторами [142] было предложено использовать латерит в качестве основного сырья для геополимеров при создании экологически чистых и устойчивых высокопрочных композитов, пористых матриц для фильтрации, удаления тяжелых металлов или их иммобилизации, мембран для катализа и т.д. Связанный с железистыми минералами каолинит латеритов разупорядочен или имеет низкий уровень кристаллизации и, поэтому, обладает хорошей растворимостью в среде высококонцентрированного щелочного раствора. Латеритовые геополимеры активируются и отверждаются при комнатной температуре аналогично геополимерам на основе метакаолина. Железо гидратирует и оксигидраты могут реагировать в присутствии аморфного кремнезема в условиях, где применяются соответствующие температура и pH-показатель [143].

Вулканический пепел, также называемый природным пирокластическим пуццоланом – это вулканогенно-осадочная горная порода преимущественно кислого состава, образованная в результате извержения вулканов и осаждения высокодисперсного вещества. Пирокластические материалы имеют большое значение для синтеза геополимеров благодаря высокому содержанию кремнезема, основная доля которого является аморфной. В ряде работ [144, 145] были проведены исследования, направленные на использование вулканического пепла в составе щелочеактивированных материалов.

Цеолитсодержащие породы – это породы, в которых породообразующими являются минералы класса каркасных алюмосиликатов, содержащие в своем составе ионы щелочных и щелочноземельных металлов. В природе встречаются цеолитовые породы вулканического и осадочного генезиса.

В результате исследований Николова А. и др. [146] были синтезированы геополимеры на основе природного цеолита (клиноптилолита) с использованием раствора алюмината щелочного металла, в том числе раствора отходов алюминатного анодирования. Активированные щелочными алюминатами клиноптилолитовые геополимерные системы демонстрируют показатели компрессионной прочности до 37 МПа, низкой плотности и незначительных усадочных деформаций.

Также имеются работы по использованию талька для производства ячеистых материалов на основе геополимерного вяжущего [147].

Синтетические алюмосиликаты.

Метакаолин представляет собой безводную кальцинированную форму глинистого минерала каолинита, которую получают путем прокаливания очищенного каолинита, как правило, при температуре от 650 до 700 °C во вращающихся печах. Метакаолин – это тонкодисперсный порошкообразным материал, средний размер частиц которого составляет 1–5 мкм.

Результаты различных исследований [148, 149] показали, что геополимеры на основе метокаолина обладают более высокой скоростью реакции и более быстрым набором прочности, чем геополимеры на основе зол-уноса, особенно при низкой температуре твердения. Следует отметить, что для метакаолина вторичные минералы, присутствующие в исходной каолинитовой глине, оказывают влияние на площадь поверхности частиц, а также температуру протекания химической реак-

ции и, в большей степени, оказывают воздействие на скорость их протекания и развитие прочностных характеристик [150, 151]. Как правило, геополимеры, полученные из золы-уноса и метакаолина с большей удельной поверхностью, характеризуются довольно быстрым набором прочности [152].

Синтетический цеолит может быть получен разными способами, среди которых наиболее распространенные: обжиг природного цеолита с целью модификации структуры; в результате химического синтеза из алюмосиликатного прекурсора и, как правило, компонентов, содержащих щелочные катионы.

В исследовании [146] установлена возможность использования синтезированного цеолита в геополимерных вяжущих системах. Получаемый в результате геополимерный композит демонстрирует показатели прочности на сжатие выше 30 МПа, при относительно низкой плотности – до 1,78 г/см^3 и довольно низких значениях усадочной деформации ≈ 3 %.

Синтетические нано-порошки SiO_2 и Al_2O_3. Как правило, использование наноразмерных добавок в составе геополимера в качестве основного сырья, как и в любом другом материале строительного назначения, в силу их ограниченности и дороговизны, нецелесообразно. Однако, применение в качестве дополнительных компонентов для корректировки химического состава основного алюмосиликата и с целью обеспечения требуемых характеристик конечного композита целесообразно и весьма перспективно. Так, в исследовании Chindaprasirt, P. и др. [153] введение нанопорошков SiO_2 и Al_2O_3 в геополимерную матрицу на основе золы-уноса позволяет регулировать сроки схватывания вяжущей системы.

Активирующие агенты.

Известно, что в формировании геополимерной матрицы наравне с алюмосиликатным компонентом ключевую роль играет активирующий агент или активатор. Это связано с тем, что только в активирующей среде происходит растворение и дальнейшая диссоциация алюмосиликатной составляющей на элементарные структурные единицы с последующей их полимеризацией в молекулярные цепи, а затем – в «сетки», которые формируют геополимерную структуру. Для синтеза щелочеактивированных систем и геополимеров используют щелочную и кислотную активацию. В свою очередь, для реализации щелочной среды применяются как щелочи, так и их соли (см. рисунок 1.7).

Щелочные активаторы. Наиболее часто в синтезе щелочеактивированных

систем и геополимеров используют щелочные среды, которые, как правило, обеспечиваются следующими активаторами: щелочами $Ca(OH)_2$, KOH, NaOH, LiOH; солями: K_2SiO_3, Na_2SiO_3, Li_2SiO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, K_2SO_4, $Na_2Si_2O_5$, а также комплексными активаторами в виде смесей этих компонентов. При получении щелочеактивированных систем и геополимеров, эти активаторы, как правило, используются в форме водных растворов.

В исследовании [154] экспериментальным путем было установлено, что использование NaOH более эффективно по сравнению с KOH. Различия между этими щелочами с точки зрения реакционной способности в щелочеактивированной системе могут быть связаны с их ионными размерами, поскольку ион Na^+ имеет меньший ионный размер (116 пм), по сравнению с ионом K^+ (152 пм).

Принято считать, что наиболее эффективным активирующим агентом для различного рода алюмосиликатного сырья, например, зола-уноса, доменного гранулированного шлака, метакаолина и др. – является силикат натрия или натриевое жидкое стекло (Na_2SiO_3). Это связано с его способностью формировать наиболее правильный и прочный структурный каркас и, как следствие, обеспечивать высокие механические свойства. Тем не менее, использование силиката натрия имеет ряд весьма существенных недостатков, а именно, увеличение энергоёмкости в процессе синтеза в результате активации данными щелочными компонентами алюмосиликатной твердофазной субстанции в составе вяжущего, а также рост объема выбросов CO_2 [155–158].

Наибольшее увеличение энергоемкости процесса наблюдается в процессе синтеза геополимеров с использованием раствора силиката натрия (активация щелочного компонента составляет более 75 % от общей энергоемкости процесса синтеза геополимера). Это связано с особенностями процесса получения силиката натрия, поскольку его производство включает прокаливание карбоната натрия (Na_2CO_3) и кварцевого песка (SiO_2) при высоких температурах (около 1500 °C). Двуокись углерода (CO_2) высвобождается в результате этого процесса в результате разложения Na_2CO_3 и выбросов топлива, необходимого для достижения этой высокой температуры [159].

Кроме вышеуказанного экологического отрицательного аспекта силикат натрия также считается экономическим препятствием для внедрения геополимеров

в промышленном масштабе, поскольку более 60 % стоимости готового геополимерного продукта приходится на затраты в работе с силикатом натрия [160].

С целью решения экологической составляющей применения Na_2SiO_3 при производстве геополимеров в работах [161, 162] было предложено использование добавок природного происхождения – Na_2SO_4 и Mg_2O_4, как частичной замены натриевого жидкого стекла, что позволяет снизить выбросы CO_2 более чем на 20 %. Однако, из-за слабой щелочности этих добавок (показатели pH для Na_2SO_4 и $MgSO_4$ составляют 8,5 и 6,5, соответственно), что в значительной степени способствует ухудшению эксплуатационных характеристик конечного продукта.

Кислотные активаторы. Изучение геополимеров на основе активаторов, содержащих ионы кислот, началось относительно недавно, однако на сегодняшний день уже имеется некоторый объем исследований, посвященных изучению и использованию активаторов в виде кислот с различными видами алюмосиликатного сырья [163–165]. В этом контексте следует выделить возможность применения в качестве активирующего агента как неорганических, так и органических кислот, а также их солей (см. рисунок 1.7).

Неорганические кислоты. Согласно теории, представленной авторами [166, 167], затвердевший геополимерный камень, полученный в результате активации алюмосиликатного компонента фосфорной кислотой H_3PO_4 состоит из трехмерной сети мономеров [Si – O – P – O – A1]. Однако другие авторы предполагают, что аналогичная система – это трехмерная сеть, состоящая из мономеров [– O – P – O – Si] и $AlPO_4$ [164, 168]. Также установлено, что кислотно-активированные геополимеры проявляют хорошие механические и теплофизические характеристики за счет образования при повышенных температурах тугоплавких модификаций фосфата алюминия $AlPO_4$ [167].

На основании ряда исследований следует отметить, что геополимеры на основе фосфатов, как правило, характеризуются более высокими значениями компрессионной прочности, чем традиционные геополимеры, активированные в щелочной среде. Так, результаты сравнительного исследования авторов Tchakouté H.K. и др. [169] продемонстрировали, что для геополимерного камня на основе метакаолина, активированного фосфорной кислотой может быть обеспечена прочность на сжатие до 93,8 МПа, в то время как для аналогичных материалов, активированных в щелочной среде при прочих равных условиях, этот показатель не превышает 63,8 МПа.

Кроме того, геополимеры, активированные фосфатами, характеризуются значительной диэлектрической проницаемостью. В работе Cui X.M., Liu L.P. и др. [170] было выявлено, что геополимеры, синтезированные в результате фосфатной активации, имеют очень низкие диэлектрические потери: ≈ 0,01 % для частот более 300 МГц при 300 °С (с учетом предварительной сушки в течение 2 часов). Так, благодаря этому свойству, фосфатные геополимеры можно использовать для производства изоляторов [171, 172].

Органические кислоты. В качестве кислотных активаторов для синтеза геополимеров органического происхождения используются карбоновые кислоты, которые являются продуктами жизнедеятельности растительных экстрактов. К ним относят уксусную, щавелевую, лимонную, гуминовую, фульвовую кислоты. Однако, использование органических активаторов встречается довольно редко.

Таким образом, анализ сырьевой базы и требований, предъявляемых к сырью для производства геополимерных вяжущих и материалов на их основе, показал, что интерес к геополимерам, как разновидности щелочеактивированных материалов, в мире непрерывно растет, что подтверждается широким перечнем потенциально возможных и реально используемых в практике сырьевых компонентов различного происхождения и, в значительной степени, техногенного. Показано, что наиболее целесообразно использование именно щелочной активации алюмосиликатов для геополимерного синтеза, с точки зрения как простоты реализации научных исследований, так и с позиции практического применения: доступность активаторов, их стоимость и технологичность в условиях производства.

Анализ публикационной активности российских исследователей в сравнении с зарубежными учеными, а также отсутствие полномасштабного внедрения технологий производства различных видов строительных материалов на основе геополимерных вяжущих в России, в совокупности с наличием сырьевой базы, в том числе техногенного сырья, свидетельствует об отсутствии обобщенных подходов к выбору сырья и принципов проектирования геополимерных вяжущих на их основе.

1.3 Особенности механизма твердения и структурообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO»

Геополимеры, благодаря своему химическому составу и особенностям формирования структурного каркаса, относят к классу неорганических полимеров. С

точки зрения химического состава геополимеры представляют собой системы типа «SiO_2–Al_2O_3–MeO». С позиции структуры, геополимеры – это сеть из макромолекул, состоящих из повторяющихся звеньев (-Si-O-Si-O-), (-Si-O-Al-O-), (-Fe-O-Si-O-Al-O-) или (-Al-O-P-O-), связанных между собой ковалентными связями [102].

Основные принципы формирования структур, аналогичных геополимерным, описаны в работе Loewenstein W. [173] с точки зрения кристаллохимических принципов взаимодействия кремне- и алюмокислородных тетраэдров в кристаллах силикатов и алюмосиликатов, где отмечено, что распределение атомов алюминия в центрах тетраэдров не хаотично, а подчиняется следующим правилам электростатической валентности Полинга:

1) если тетраэдры связаны между собой одним анионом кислорода или «кислородным мостиком», то в центре одного из тетраэдров должен располагаться ион алюминия, а в центре другого – ион кремния или другой малоразмерный ион с валентностью 4 и выше, например, ион фосфора;

2) если два иона алюминия соединены посредством «кислородного мостика», то по крайней мере один из Al-ионов по отношению к кислороду должен иметь координационное число выше 4, т.е. 5 или 6.

Таким образом, вышеуказанные правила формирования структурообразования позволяют объяснить четкую стехиометрию каркасных и слоистых алюмосиликатов, где имеет место быть замещение 50 % ионов кремния ионами алюминия. В этом случае наблюдается строгое чередование кремниевых и алюминиевых тетраэдров в структуре алюмосиликатов.

Различие между геополимерами и другими неорганическими полимерами заключается в типе используемых источников алюмосиликатного сырья или источников кремнезема и глинозема в отдельности. Так, неорганические полимеры, например, такие как алюмосилоксаны представляют собой полимеры, в своей основе содержащие структурные цепи -Si-O-Al-O-, образующиеся в результате синтеза из натриевой соли поли(диметилсилоксана) и хлорида алюминия, которые используются в качестве прекурсоров атомов Si и Al, соответственно.

В то же время, Дж. Давидовичем, который в 1989 году впервые выделил геополимеры в отдельную группу [174], был введен термин «сиалат» как основная элементарная структурная единица геополимера. «Сиалат» – это мономер, который представляет собой простейшую структуру, состоящую из кремне- и алюмокислородных тетраэдров SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-}, соединенных «мостиками» кислорода O^{2-}. Эти

кремне-алюмокислородные образования имеют некомпенсированный отрицательный заряд, который, как правило, уравновешен положительно заряженными катионами щелочных металлов (Na^+). Геополимеры состоят из алюмосиликатов, содержащих в своей структуре ионы Si^{4+} и Al^{3+}, которые находятся в четверной и тройной координациях, соответственно, относительно атома кислорода.

Модель механизма геополимеризации, предложенная Дж. Давидовичем (рисунок 1.9), может быть представлен в виде четырех основных стадий:

I. Активация щелочным компонентом;

II. Растворение алюмосиликата до олигомеров – «сиалатов» и «сиалат-силоксо»;

III. Взаимодействие олигомеров в результат их поликонденсации до образования полисиалатных структур. Тремя основными структурными единицами геополимеров являются полисиалат, полисиалат-силоксо- и полисиалат-дисилоксогруппы (рисунок 1.9, а).

IV. «Сшивка» полисиалатных структур между собой посредством катионов щелочных металлов (рисунок 1.9, б).

а

б

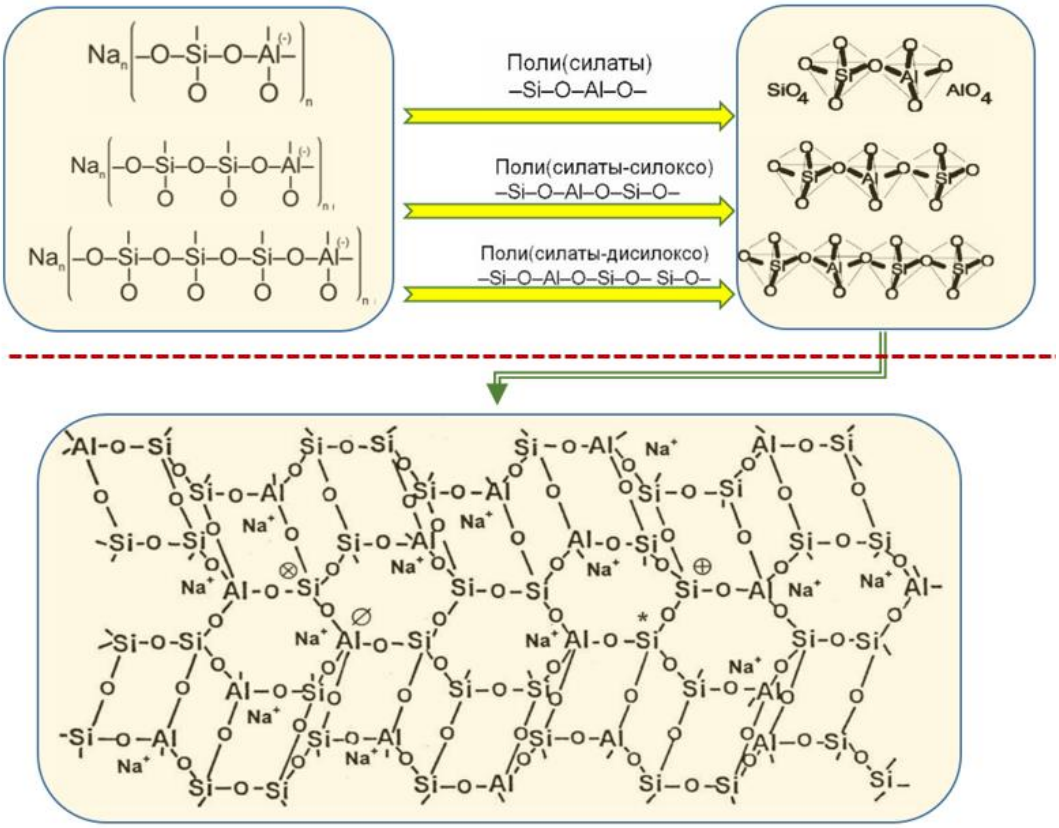


Рисунок 1.9 – Модель формирования геополимерной структуры, предложенная Дж. Давидовичем [175]

Таким образом, процесс геополимеризации протекает в результате реализации химических реакций в алюмосиликатном компоненте в условиях высокощелочной среды, с образованием структур, которые могут быть представлены следующей формулой общего вида:

$$M_n\text{-}SiO_{2z}\text{-}AlO_{2n}\cdot wH_2O,$$

где M представляет собой катион щелочного металла (типа натрий (Na^+) или калий (K^+))4; n – представляет собой степень полимеризации, z – это число элементарных структурных единиц мономера, которое составляет от 1, 2 до 3; w – количество молей воды. В зависимости от индекса z, 1, 2 или 3, геополимеризация протекает с формированием следующих структурных единиц: 1 – поли-сиалаты, 2 – поли(сиалат-силоксо)-группы, 3 – поли(сиалат-дисилоксо)-группы.

Кроме классической модели Дж. Давидовича, на сегодняшний день существует несколько ее вариаций, предложенных учеными, специализирующихся в этой области. Так, модель геополимеризации, предложенная советским ученым, профессором Глуховским В.Д. [176], представлена в виде физико-химических процессов, протекающих в определенной последовательности (рисунок 1.10). Эта модель включает в себя как химические изменения (т.е. кристаллизацию), так и физические изменения (т.е. коагуляцию), но представлена весьма поверхностно.

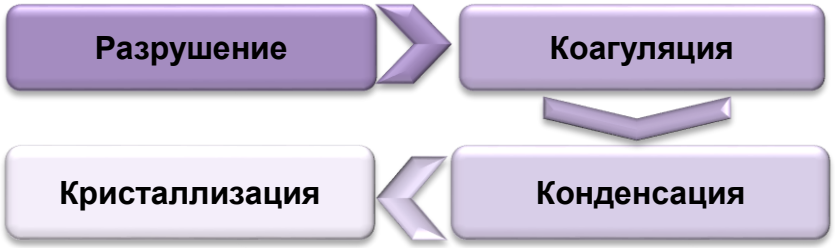


Рисунок 1.10 – Модель геополимеризации, предложенная Глуховским В.Д. [177]

Усовершенствованная и более подробная модель геополимеризация, учитывающая причинно-следственные связи процессов, представленных в модели Глуховского В.Д., предложена P. Duxson и др. [95] (рисунок 1.11).

Согласно предложенной модели, в результате растворения алюмосиликатного компонента в высокощелочной реакционной среде образуются элементарные диссоциаты в виде кремне- и алюмокислородных тетраэдров, которые диффундируют и равномерно распределяются в объеме реакционной среды между ионами щелочи,

образуя гомогенную систему. Следующей стадией является формирование гелеобразной щелочеалюмосиликатной структуры с последующей ее полимеризацией и консолидацией в прочный каркас. Следует отметить, что на стадии гелеобразования система продолжает перестраиваться и реорганизовываться по мере увеличения плотности геля, что приводит к формированию трехмерной алюмосиликатной сети, обычно приписываемой геополимерам. Это явление показано на рисунке 1.10 наличием нескольких стадий Гель 1 и Гель 2. При этом, авторами сделан акцент, что вода не вступает в процесс геополимеризации, и поэтому ее избыток способен в значительной степени препятствовать структурообразующим процессам.

Кроме того, в исследовании [178] установлено, что структурообразование образующихся в результате диссоциации алюмосиликатных олигомеров может осуществляться двумя путями: формирование стекловатой структуры по аналогии с полимерной; зародышеобразование и последующая кристаллизация с образованием «цеолитных» фаз. При этом, изначально сформированная аморфная структуры при определенных температуре и давлении может переходить в кристаллическую «цеолитную» фазу.

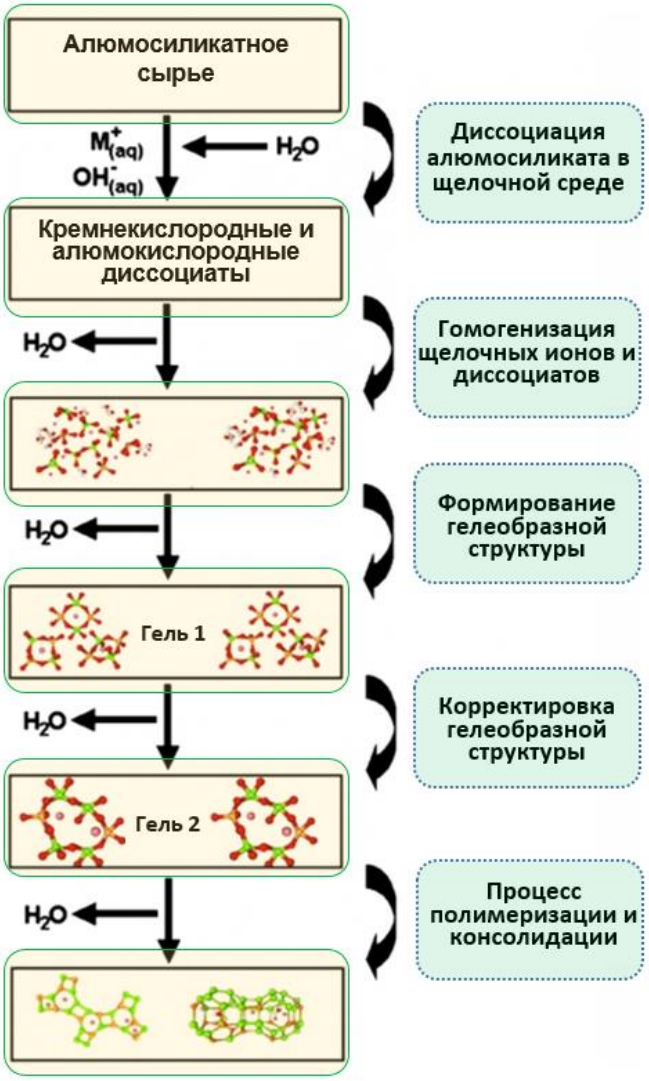


Рисунок 1.11 – Модель геополимеризации, предложенная P. Duxson и др. [95]

A. Fernández-Jiménez и др. [179] предложили схему геополимеризации на примере золы-уноса (рисунок 1.12), согласно которой в реакционной среде активатор в первую очередь воздействует на поверхность частиц золы-уноса. При этом активируемая поверхность частиц, которые могут быть полыми или содержать другие более мелкие частицы золы; поверхность может становится перфорированной, благодаря

чему, активирующий раствор проникает внутрь частицы, в результате чего растворение частицы золы происходит с внешней и внутренней поверхности одновременно и поэтому, более интенсивно, чем на начальной стадии активации. В результате, в зависимости от активности и количества активирующего агента частицы растворяются либо частично, либо полностью.

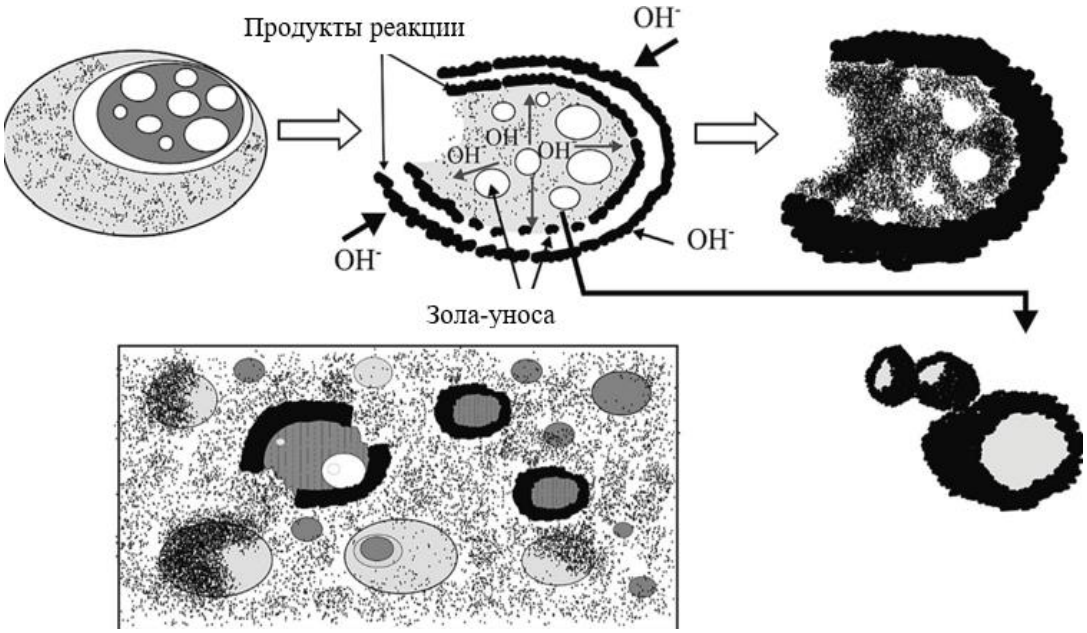


Рисунок 1.12 – Модель A. Fernández-Jiménez и др. для процесса геополимеризации золы-уноса [179]

Далее, образующийся продукт растворения осаждается внутри и снаружи еще нерастворенных частиц, что приводит к формированию более плотной структуры. В то же время, образующиеся продукты уплотняются и образуют корку, что со временем препятствует поступлению большего количества активирующего раствора и, как следствие, затрудняет дальнейший процесс растворения и протекание химических реакций. В совокупности эти процессы определяют скорость протекания геополимеризации. Однако, авторы отмечают, что интенсивность растворения и геополимеризации не однородны по всему объему реакционной системы, а варьируются от точки к точке в геополимерной смеси, что зависит от распределения частиц по размерам и локального химического состава.

Вышеописанные модели дают основные представления об эволюции протекания геополимеризации с описанием процессов, реализующихся на каждой стадии синтеза. Однако недостатком приведённых моделей является отсутствие вре-

менного параметра, а именно, длительности протекания процесса на каждой стадии. Временной параметр является важным, поскольку геополимеризация на ранних стадиях сопровождается сложными физико-химическими изменениями в твердеющей системе, такими как химическое расширение, сухая усадка, тепловыделение, потеря влаги, которые оказывают определяющее влияние на структуру и свойства конечного геополимерного продукта. В работе [180] предложена развернутая модель формирования структуры геополимера на ранних стадиях процесса геополимеризации, в которой учтены временные интервалы протекания каждой стадии процесса геополимеризации. Согласно этой модели (рисунок 1.13), выделяют 6 основных стадий раннего структурообразования.



Рисунок 1.13 – Модель процесса геополимеризации с учетом временного фактора согласно [180]

I. Разрушение алюмосиликатного прекурсора (0–4 ч). На данной стадии алюмосиликатные прекурсоры растворяются и затем диссоциируются в щелочной среде, инициируя распад частиц алюмосиликатного сырья на отдельные фрагменты-ионы (кремне- и алюмокислородные тетраэдры), гидроксид-ионы и катионы

металлов [181]. В результате, образующиеся фрагменты-ионы приобретают хаотичную ориентацию в реакционной среде, что вызывает уплотнение образующейся структуры или химическую усадку. Это явление происходит благодаря тому, что объем продуктов растворения значительно меньше объема вступающих в реакцию алюмосиликатных сырьевых компонентов. На начальном этапе в реакции полимеризации участвуют преимущественно силикатные элементарные единицы (мономеры) – кремнекислородные тетраэдры. В тоже время алюминатные мономеры – алюмокислородные тетраэдры хаотично распределены в объеме реакционной среды, как правило, на поверхности нерастворенных алюмосиликатных фрагментов, и выступают в роли центров полимеризации или «затравок».

II. Начало формирования пространственного каркаса (4–10 ч). На данном этапе продолжается постепенное растворение алюмосиликатных частиц, а также начинают формироваться «ядра» или «зародыши», которые выступают в качестве центров полимеризации, а также поддерживают баланс диссоциированных ионов SiO^{4-}, AlO^{4-}, OH^{-} и Me-ионов в жидкой фазе реакционной среды. Постоянно увеличивающееся на этом этапе количество и объем центров полимеризации фиксируют (упорядочивают) хаотично ориентированные между собой фрагменты кремне- и алюмокислородных тетраэдров, гидроксид-ионов и катионов щелочных металлов. В результате происходит формирование рыхлого метастабильного каркаса, что проявляется в довольно низкой его начальной прочности. Увеличение количества центров полимеризации и, как следствие связанных/упорядоченных структурных единиц за счет их химического взаимодействия, приводят к постепенному разрастанию «сетки» геополимерного каркаса.

III. Свободное заполнение реакционного пространства (10–35 ч). На этом этапе происходит нарушение равновесия растворимости, в результате чего большое количество центров полимеризации интенсивно разрастаются в кластеры. При этом наблюдается образование новых «затравок», которые соединяют между собой большее число элементарных структурных единиц. В результате наблюдается так называемое аутогенное расширение (за счет формирования структурированной гелеобразной субстанции), которое имеет место при формировании геополимерной структуры. Объем структурированного геля больше совокупного объема хаотично ориентированных структурных фрагментов. На данном этапе в реакционной среде

вода частично переходит в связанное состояние, участвуя в формировании алюмосиликатного геля. Однако, по мере увеличения объема связанных структурных кластеров в составе образующегося геля, вода начинает постепенно вытесняться из объема гелевой структуры к поверхности, в результате чего происходит ее постепенное обезвоживание.

IV. Стесненное заполнение реакционного пространства (35–60 ч). С постоянным ростом количества структурных элементов гелевой субстанции, а также увеличением их в размере, происходит уплотнение структуры, что вызывает более интенсивное обезвоживание щелочеалюмосиликатного каркаса. Таким образом, аутогенное расширение, наблюдаемое на ***III Стадии***, сменяется аутогенной усадкой.

V. Равновесие растворимости (60–90 ч). На этом этапе по мере образования новых фрагментов геополимерного каркаса в виде гелеобразной субстанции постепенно накапливаются аутогенные усадки за счет вытеснения гидроксид-ионов (воды) из формирующейся структуры. В результате этого диффузионные процессы и, как результат, процессы солюбилизации частиц исходного алюмосиликатного компонента, постепенно замедляются, что приводит к локальному перераспределению диссоциированных ионов SiO^{4-}, AlO^{4-}, OH^{-} и Ме-ионов и формированию нового ионного баланса в реакционной среде частично обезвоженного геополимерного каркаса.

VI. Остаточная полимеризация (90–120 ч). При завершении стадии второго равновесия растворимости активные процессы геополимеризации, в большей степени, начинают проявляться в зонах вблизи дефектов в виде трещин и полостей, вызванных усадкой и деструкцией структуры. По мере того, как поры выделяются в отдельные структурные единицы, ионы, заполняющие поровые пространства, диффундируют в зоны образовавшихся трещин и полостей, где происходит локальная или остаточная полимеризация, которая направлена на «залечивание» этих дефектов. Таким образом, трещины и иные дефектные зоны «залечиваются» в результате их «сшивки» образующимися (Si–O–Al)-связями или заполняются новообразованными продуктами геополимеризации. Этот эффект приводит к увеличению вторичной прочности, которая, как правило, проявляется у геополимеров на более поздних сроках твердения.

Таким образом, анализ выше приведенных моделей геополимеризации, сво-

дится к тому, что с химической точки зрения геополимерная структура представляет собой щелочеалюмосиликатную субстанцию, где основными структурными оксидами выступают SiO_2, Al_2O_3 и MeO. Однако, в ряде исследований [182–184] была установлена возможность формирования геополимерной структуры типа SiO_2–Fe_2O_3–MeO, в результате замещения атомов Al^{3+} атомами Fe^{3+}, при условии, если железо будет трехвалентным. В результате преобразования структуры молекулярная последовательность ≡Si-O-Al$(OH)_2$ трансформируется в молекулярную последовательность ≡Si-O-Fe$(OH)_2$. При этом замещение атомов Al^{3+}→Fe^{3+} может достигать 25 %.

Подобный эффект наблюдается в каолинитах, в результате чего образуется так называемый ферро-каолинит (рисунок 1.14). По данным исследования [185] подобные структуры встречаются у керамических материалов, синтезированных в результате обжига красных каолинитовых глин.

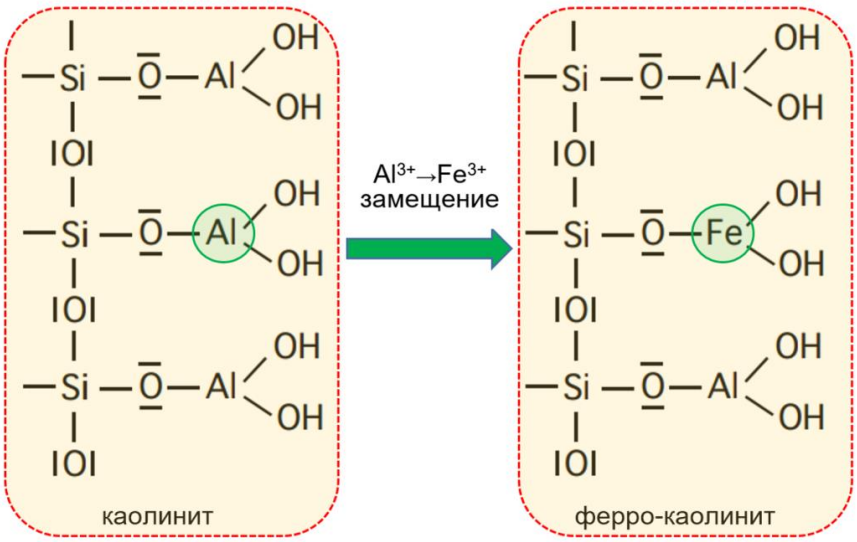


Рисунок 1.14 – Изменение структуры каолинита на ферро-каолинит в результате Al^{3+}→Fe^{3+} замещения [186]

Как было отмечено выше, еще в начале 2000-х гг. синтез геополимера строго определялся как щелочная активация алюмосиликатов. Однако, позднее, начиная с 2010–2011 гг., в ряде исследований [102, 187–189] упоминается алюмосиликатная вяжущая система, полученная в результате активации алюмосиликатных прекурсоров фосфорной или гуминовой кислотами, которая, в силу аналогичного процесса структурообразования, была отнесена к классу геополимеров.

Таким образом, в зависимости от вида активирующего агента (щелочного

или кислотного) геополимеры классифицируют на щелоче- и кислотоактивированные. В результате механизм структурообразования может развиваться по двум сценариям согласно схеме (рисунок 1.15.), предложенной Wang Y.-S. И др. [190].

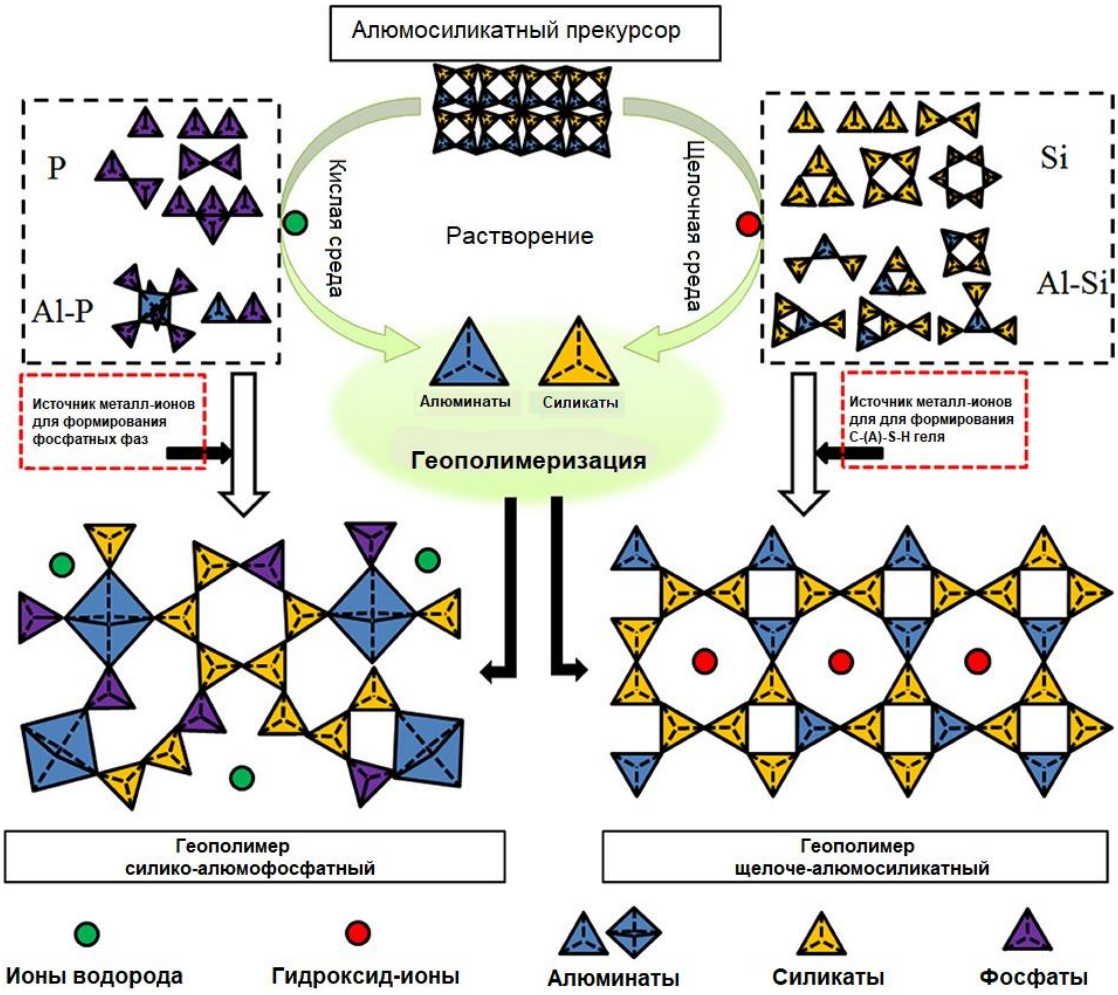


Рисунок 1.15 – Формирование структур геополимерной матрицы в кислой (фосфатной) и щелочной средах согласно [190]

Синтез геополимера путем щелочной активации, классически осуществляется в результате растворения и взаимодействия алюмосиликатов в высокощелочной среде из гидроксидов и солей щелочных металлов, в результате чего образуются основные структурообразующие единицы: $[AlO_4]^{5-}$, $[SiO_4]^{4-}$ и Me^{+}-ионы.

При реализации кислотной активации, представленной на примере фосфат-геополимера, основными структурообразующими единицами являются $[AlO_4]^{5-}$, $[SiO_4]^{4-}$ и $[PO_4]^{3-}$ ионы, образующиеся в результате диссоциации алюмосиликатного компонента и фосфорной кислоты как активирующего агента.

Основным отличием этих двух механизмом является отсутствие в составе

кислотоактивированного геополимера катионов, балансирующих (нейтрализующих) отрицательный заряд $[AlO_4]^{5-}$, $[SiO_4]^{4-}$ и $[PO_4]^{3-}$-ионов, как это предусмотрено в щелочеактивированном аналоге. Такая возможность создания сбалансированной по заряду структуры кислотоакивированного геополимера обеспечивается за счет смещения структурной координации Al-иона из тетраэдрической (при щелочной активации) в октаэдрическую.

Следует отметить, что существует природный аналог кислотоактивированного геполимера. Так, в исследованиях T.K. Yen и др. [191, 192], работающих над преобразованием геомолекул посредством геохимических процессов во время диагенеза, была установлена взаимосвязь между геополимером, керогеном и нефтью.

Кероген – это вещество образуется в результате диагенеза и катагенеза органического вещества, образующегося в результате осаждения органических остатков флоры и фауны [193, 194]. Более 90 % этой осадочной органики представляет собой негидролизуемый (т.е. невосприимчивый к кислотно-щелочному гидролизу) макрополимер или кероген-геополимер.

В составе кероген-геополимера соотношение органической и неорганической составляющей должно быть выдержано в строго определенном соотношении, для эффективного формирования геополимерной структуры, где в качестве кислотного активатора, а также органической составляющей выступают остатки биологических структур типа аминокислот, сахаров и липидов (рисунок 1.16).

Механизм образование геомакромолекул кероген-геополимера основан на случайной межмолекулярной полимеризации и поликонденсации между неорганическими и органическими элементарными структурами.

Таким образом, анализ существующих на сегодняшний день моделей реализации геополимерного синтеза показал, что их различия, в первую очередь вызваны разнообразием сырьевых компонентов: алюмосиликатов и активирующих агентов, а также различиями в условиях/параметрах синтеза.

1.4 Мелкозернистые геополимерные бетоны и области их применения

Мировая тенденция к снижению негативного воздействия на окружающую среду, сокращению выбросов углекислого газа и переходу на альтернативные виды сырья в виду истощения природных ресурсов способствует повышению интереса

научных школ по всему миру к вопросу создания геополимерных вяжущих и бетонов с ячеистой и плотной структурой на их основе (рисунок 1.17) [63, 152, 196–198]. В этой связи был проведен литературный обзор, ориентированный на изучение существующего отечественного и зарубежного опыта производства и практического применения геополимерных бетонов с плотной (мелкозернистый и тяжелый бетоны) и ячеистой (пено- и газобетоны) структурами, как наиболее востребованной альтернативы для цементосодержащих аналогов на строительном поприще[3].

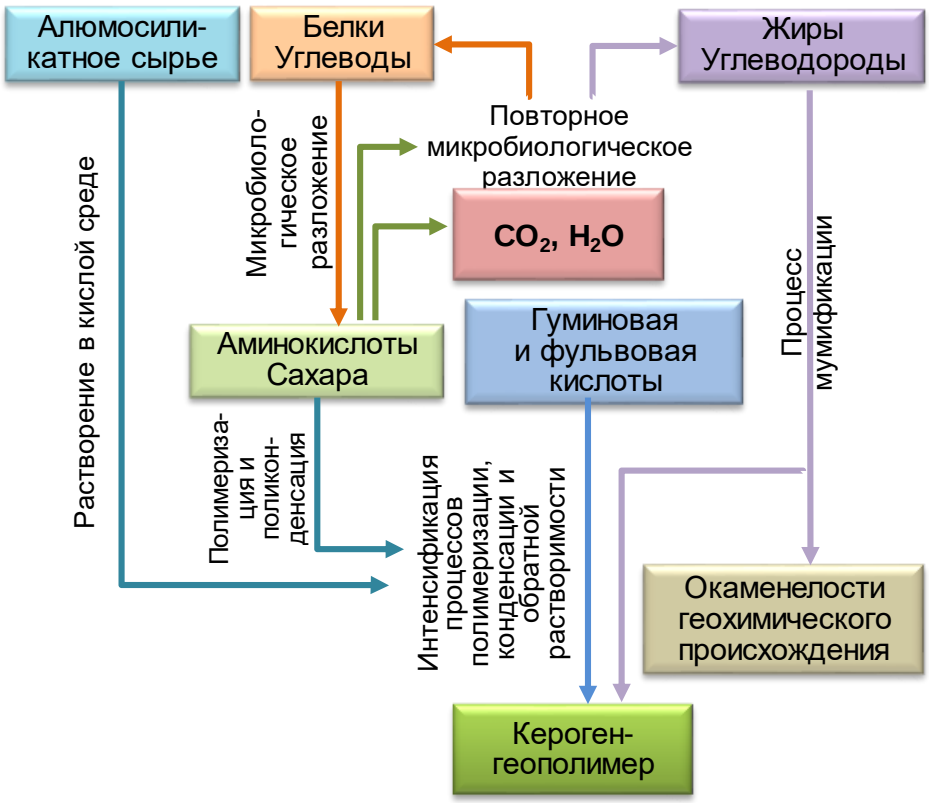


Рисунок 1.16 – Механизм формирования кероген-полимера [195]

В научной литературе по вопросу производства геополимерных материалов строительного назначения чаще всего встречается информация о тяжелых и мелкозернистых геополимербетонах с различными составами и технологическими условиями получения.

Так, в работе пакистанских ученых Iftikhar S., Rashid K. и др. [199] предложен

[3] Некотрая обзорнная информация в аспекте ячеистыстых геополимеров отражена в работе: *Кожухова, Н.И.* Опыт производства ячеистых бетонов на основе геополимерных вяжущих / Н.И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2023. – № 4. – С. 8–23. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-4-8-23

синтез кирпичей на основе геополимера из глины и золы-уноса, получаемый с использованием традиционного метода производства керамического кирпича, но без высокотемпературного обжига. Использование щелочных активаторов позволяет осуществлять отверждение геополимерных кирпичей при значительно более низких температурах – 70–110 °С. Получаемые таким образом изделия, характеризуются плотностью 1400–1800 кг/м^3, коэффициентом водопоглащения 11–13 % и прочностью на сжатие 15–17 МПа, что сопоставимо с керамическим кирпичом, полученным по традиционной обжиговой технологии.



Рисунок 1.17 – Научные центры, занимающиеся изучением и производством геополимеров строительного назначения и бетонов на их основе

Учеными из Австралии Nath P. и P. Kumar Sarker [200] были синтезированы и изучены смеси тяжелого геополимерного бетона, в составе которых в качестве вяжущей матрицы использовалась низкокальциевая топливная зола-уноса, с добавлением гидравлически активных добавок, таких как гидроксид кальция (гашеная известь) до 3 %, молотый гранулированный доменный шлак – до 15 %, традиционный портландцемент – до 8 %, для регулирования сроков схватывания бетонной смеси. Твердение экспериментальных образцов осуществлялось при температуре 18–23 °С и относительной влажности 70±10 %. Было установлено, что включения

доменного гранулированного шлака, портландцемента и гашеной извести в бетонную смесь обеспечивает увеличение прочности на сжатие от 35 до 52 МПа и на изгиб – от 4,8 до 6,4 МПа по сравнению с бездобавочным геополимербетоном.

Авторами Бескопыльным А.Н., Щербанем Е.М. и др. [201] был синтезирован мелкозернистый геополимербетон с использованием каменной муки, полученной из отходов калиевого полевого шпата и микрокальцита, которая использовалась в качестве ускорителя твердения. Экспериментальные результаты показали, что добавка каменной муки на основе обоих отходов в значительной степени повышает показатели прочности на сжатие для геополимербетонов по сравнению с контрольным аналогом, содержащим в своем составе только мелкий заполнитель в виде кварцевого песка. При этом, наибольшая эффективность отмечается у образцов мелкозернистого бетона с добавкой калиевого полевого шпата, демонстрирующих максимальные значения предела прочности при сжатии – 52,2 МПа и предела прочности при изгибе – 6,7 МПа. Оптимальное количество добавки от массы вяжущего в данном случае составило 15 %.

Temuujin J., Van Riessen A. и MacKenzie K.J.D. (Австралия, Новая Зеландия) в своей работе [202] получили геополимерный раствор на основе золы-уноса, где в качестве мелкого заполнителя использовался речной песок. Было установлено, что содержание заполнителя от 10 % до 50 % обеспечивают приемлемые показатели текучести раствора. По мере увеличения содержания заполнителя открытая пористость твердеющего мелкозернистого бетона снижается от 10 до 6 %, что способствует улучшению его эксплуатационных характеристик и, как следствие, повышению долговечности.

Однако, в работе Kuenzel C. и его соавторов [203] было выявлено, что количество заполнителя свыше 50 %, делает геополимерную смесь жесткой и малоподвижной, что отрицательно сказывается на ее удобоукладываемости.

Следует отметить, что в выше представленных примерах получения геополимербетонов в качестве заполнителей используются природные материалы, как правило, кварцевые пески и дробленые граниты. В тоже время, использование и постоянно растущий спрос на заполнители природного происхождения из-за развития геополимерного направления, как и в случае с традиционными цементобетонами [204], также требует непрерывной поставки невозобновляемого природного

сырья, что влечет за собой негативные экологические и экономические последствия [205]. В этом аспекте значительный интерес проявляется к вопросу о возможности замены природного сырья в качестве заполнителя на альтернативные аналоги в виде промышленных отходов, которые являются более доступными в ценовом вопросе. Одной из популярных альтернатив в качестве крупного заполнителя в геополимерной системе является бетонный лом [206–209].

Ученые Koushkbaghi M. Alipour P. и др. (Иран, Австралия) [210] изучали влияние взаимодействия между геополимерной пастой и техногенным заполнителем (бетонным ломом) на межфазную границу «вяжущая матрица – заполнитель». Было выявлено, два следующих факта: наличие слабой адгезии на границе раздела «вяжущая матрица – заполнитель», вызванной присутствием остатков цементного камня на поверхности частиц заполнителя; продолжение процесса гидратации остаточного цементного раствора в реакционной среде и, таким образом, формирование совместной структурной цементно-геополимерной сетки способствует формированию химического характера адгезии в зоне межфазного контакта с довольно высокой прочностью.

В работе Hasnaoui A. и др. [211] было изучены особенности получения мелкозернистого и тяжелого геополимерных бетонов на основе смеси алюмосиликатных компонентов: метакаолина и доменного гранулированного шлака. Авторы рассмотрели влияние использования крупного и мелкого заполнителей природного и техногенного (бетонного лома) происхождения. Было установлено, что при использовании алюмосиликатной комбинации «метакаолин – доменный гранулированный шлак» и твердении при комнатной температуре геополимербетон может достигать показателей прочности на сжатие до 50 МПа на природных заполнителях и до 47 МПа – на бетонном ломе. Результаты показали, что увеличение содержания бетонного лома до 50 % вместо природного заполнителя приводит к снижению прочности на сжатие до 27 %.

В совместной Китайско-Австралийской работе [209] были проведены эксперименты по исследованию механических свойств и микроструктуры геополимерного бетона с содержанием переработанного заполнителя в виде бетонного лома до 100 %. Результаты показали, что полная замена природного заполнителя приводит к снижению прочности на сжатие бетона от 12 до 30 % и уменьшению средней

плотности от 2500 до 2300 кг/м^3 (≈ на 8 %).

Исследование P. Nuaklong и др. (Тайланд) [212] посвящено изучению влияния метакаолина на свойства геополимерного бетона на основе золы-уноса, где в качестве крупного заполнителя использовался бетонный лом, полученный из измельченных лабораторных образцов бетона. Метакаолин использовался в качестве частичной замены высококальциевой золы-уноса. Результаты показали, что геополимербетон, содержащий метакаолин, демонстрирует более высокие показатели по прочности, пористости, водопоглощению и кислотостойкости. Увеличение доли замещения золы-уноса метакаолином способствует повышению прочности бетона как на природном на (66 %), так и на техногенном (до 46 %) заполнителе и обеспечивает показатели прочности на сжатие от 47 до 58 МПа.

Следует отметить, что в практике получения геополимерных бетонов с плотной структурой активно используются модифицирующие добавки различного вида и размерности. Так, в исследовании Ajith, Akshay, Raveendran, K. (Индия) [213] рассмотрена эффективность фосфогипса в составе тяжелого бетона из геополимера на основе золы-уноса. В качестве заполнителей использовали кварцевый песок и гранит. Полученные результаты показали, что при оптимальном содержании фосфогипса в составе бетонной смеси – 8 %, достигается увеличение прочности на сжатие до 45 %, прочности на изгиб – до 40 %, начало сроков схватывания сокращается от 80 до 54 минут.

Также в литературе довольно часто встречаются работы, посвященные использованию наноразмерных добавок в составе геополимербетонов. Как правило, это связано с тем, что при равномерном распределении в объеме матрицы они ускоряют процесс геополимеризации, формируя дополнительные структурообразующие центры или самостоятельно являясь таковыми, что способствует улучшению микроструктуры и прочностных свойств геополимерного композита. В литературе встречаются примеры использования следующих нанодобавок в составе геополимерных бетонов: нанокремнезем (нано-SiO_2), нано-Al_2O_3, углеродные нанотрубки, нано-$CaCO_3$, нано-TiO_2 и др. Например, согласно данным [214, 215], нано-Al_2O_3 и нано-SiO_2 в количестве до 3 % улучшают механические свойства бетона, заполняя межфазную зону «вяжущее–заполнитель» и капиллярные поры в геополимерной

матрице, повышая его долговечность за счет снижения водопоглощения и проницаемости хлоридов.

В работе Zhang и др. [216] исследовано влияние нано-TiO_2 на механические свойства и усадку геополимерного бетона. Введение частиц нано-TiO_2 способствует уплотнению микроструктуры за счет того, что наночастицы способны связывать между собой зерна в геополимерной системе благодаря активному проявлению эффекта зародышеобразования и нанонаполнения, что снижает пористость смеси.

Важно отметить, что, анализ ряда литературных источников показал, что вид алюмосиликатного сырья и его характеристики позволяют получать плотные геополимерные бетоны в разных термодинамических условиях: в довольно широком диапазоне температур – от 20 до 120 °С, относительной влажности – от 0 (сушка) до 95 (ТВО) %, а также с различной длительностью обработки – от 10 до 48 часов.

Более обзор опыта получения геополимербетона плотной структуры отражен в Приложении А.

Таким образом, на основе геополимеров могут быть получены мелкозернистый и тяжелый бетоны, а также иные строительные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, не уступающими цементобетоным аналогам.

1.5 Особенности технологии производства ячеистых геополимерных бетонов

Наравне со строительными композитами с плотной структурой, не менее актуальным в перечне материалов с использованием геополимерных систем является развитие технологий производства материалов ячеистой структуры: газо-[4] и пенобетонов [152, 217–219], что находится в соответствии с современными тенденциями развития строительного рынка. Анализ литературы показывает, что проблема получения пористых геополимерных материалов рассматривается достаточно широко (Приложение Б), при этом часть исследований посвящены вопросу порообразования и формированию пористости в геополимерном бетоне [113, 139, 147], а часть изучению различных условий твердения вяжущей системы [187, 218, 220, 221].

[4] Некотрые исследования в этом направлении отражены в работе: *Кожухова, Н.И.* Особенности получения геополимерного газобетона на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭЦ / Н.И. Кожухова, Д.Н. Данакин, И.В. Жерновский // Строительные материалы. – 2017. – № 1, 2. – С. 113–117

Ячеистые геополимерные материалы благодаря своим характеристикам, таким как высокие теплофизические свойства, кислотостойкость, экологичность, и др. [187], нашли широкое практическое применение в качестве изоляционных материалов в конструкциях, для фильтрации, очистки, создания акустических материалов, конструкций линий электропередач и т.д.

Так, в Австралии в 2013 году при университете Квинсленда был построен Научно-исследовательский Институт Глобальных Изменений (GCI), который является первым зданием в мире, где успешно были применены материалы и конструкции из геополимербетона (рисунок 1.18) [222]. Для этого здания Австралийская строительная компания HySSIL разработала сборные ячеистые геополимерные панели на основе золы-уноса и доменного шлака, которые вполовину легче цементобетонных панелей, с аналогичной прочностью и долговечностью.

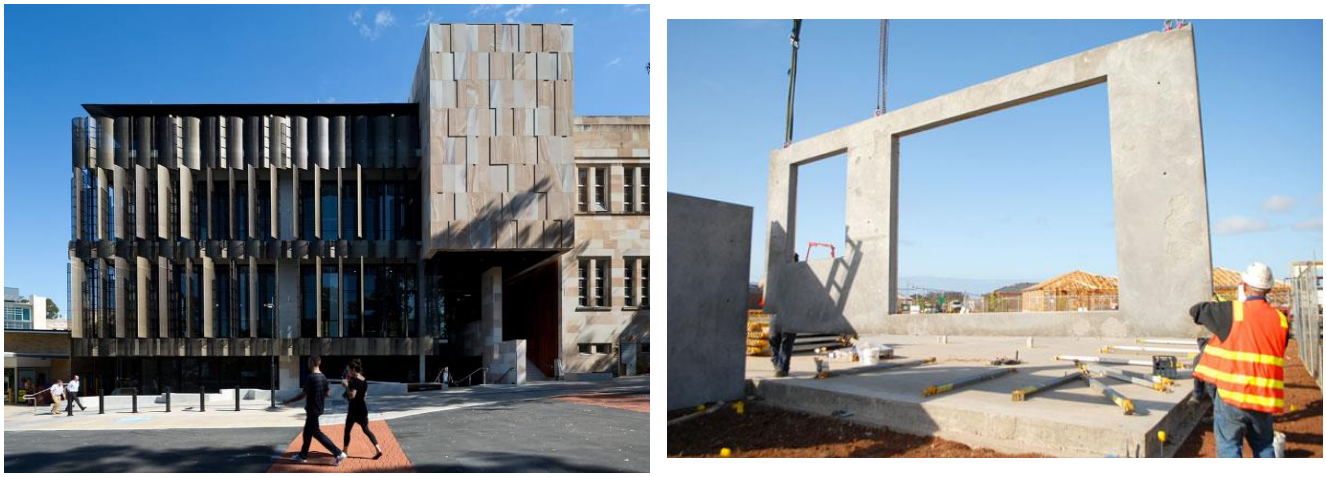


Рисунок 1.18 – Первое здание из сборных панелей строительной компании HySSIL из геополимербетона на основе золы-уноса, Университет Квинсленда, Австралия [223]

Технические характеристики панелей HySSIL подходят для широкого спектра областей применения, включая, использование в модульных конструкциях малоэтажного жилья [223]. Пористая геополимерная панель HySSIL имеет ряд преимуществ по сравнению с панелью на основе цемента, таких как:

– предел прочности при сжатии и изгибе на 15 % выше, чем у панелей на основе цемента, при плотностях от 1000 кг/м^3 и 1500 кг/м^3;

– более быстрое время твердения, позволяющее повторно использовать опалубку и сократить производственные затраты;

– более высокая химическая резистивность и огнестойкость;

– энергетические затраты на производство ниже примерно на 60 %.

Нельзя не отметить интерес к ячеистому геополимерному бетону и в других странах. В 2014 году в США получен патент US20140264140A1 [224] на высокопрочный композиционный геополимерный пористый бетон. Бетон проектировался на основе низкокальциевой золы-уноса и имел прочность на сжатие от 3 до 17 МПа при соответствующей плотности от 400 до 1200 кг/м^3. Необходимо отметить комплексный состав этого ячеистого бетона, включающий различные добавки, суперпластификаторы, модификаторы, а также легкие наполнители. Для порообразования использовалось сочетание алюминиевой пудры и перекиси водорода. Данный материал может быть применен как конструкционный, так и теплоизоляционный.

В 2012 году, в Китае были запатентованы изделия из ячеистого геополимера на основе метакаолина [225], которые обеспечивают пористость от 35 до 80 %, предел прочности при сжатии от 1,7 до 10,9 МПа при соответствующей плотности от 300 до 1240 кг/м^3. Для порообразования в материале используется алюминиевая паста, твердение происходит при температуре 40–100 °С в течении 4–8 часов. Данный ячеистый геополимербетон может быть использован в теплоизоляционных, звукоизоляционных, мембранных материалах, а также в материалах, поглощающих отходящие газы, энергию и т.д.

Однако, несмотря на имеющийся опыт практического применения ячеистых геополимерных материалов (как правило, в строительной отрасли), из-за недостаточной изученности это направления, превалирующая доля информационных источников посвящена лишь научным изысканиям в этом направлении.

Так, обзор литературы показал, что весьма живой интерес среди ученых по всему миру, как правило, сфокусирован на вопросах компонентного состава: алюмосиликаты, активаторы, порообразующие агенты и условия твердения, используемые для эффективного синтеза ячеистых геополимерных композитов. Поэтому, на сегодняшний день имеется широкий спектр вариаций по составу и способам получения ячеистой геополимерной структуры, в зависимости от требований, предъявляемых к конечному продукту.

Так, например, исследования ячеистой щелочно-активированной смеси на

основе метакаолина, твердеющей в температурном в диапазоне 10–80 °С в течение 1–4 ч показали, что повышенная температура ускоряет набор прочности, однако, конечная прочность после 28 суток ниже, чем в аналогичных смесях, которые твердеют при комнатной температуре [226]. С другой стороны, для ячеистых геополимеров на основе зол-уноса, твердение при повышенной температуре более предпочтительно по сравнению с метакаолином.

В некоторых исследованиях установлен положительный эффект высокотемпературного воздействия на эксплуатационные характеристики ячеистого геополимера [227]. После обжига «спеченный» ячеистый геополимерный бетон имеет сравнительно однородную структуру, равномерное распределение пор и пустот, а также высокое соотношение прочности и плотности. В связи с этим, наиболее целесообразно рассматривать его, как пористую керамику, а не как бетон. Он подходит для использования в качестве строительного материала для замены существующих видов керамической плитки, глиняного кирпича и строительных блоков.

Наибольший интерес в русле данного исследования представляют работы по применению золы-уноса в ячеистом бетоне [112, 220, 228]. В работе итальянских исследователей из университета Саленто применяется микроволновый синтез для вспенивания геополимерной массы с использованием золы-уноса. Изменяя соотношение золы и пенообразователя, с использованием активатора в виде силиката натрия можно моделировать физические и механические свойства теплоизоляционных блоков. Этот метод позволяет получать пенобетон с низкой плотностью (до 610 кг/м^3) и теплопроводностью (≈ 0,075 Вт/(м·К), а также высокой пористостью и прочностью на сжатие – 72 % и 3,55 МПа, соответственно [220].

Sanjayan J. И др. [112] предложили стандартный подход для синтеза геополимерного газобетона на золе-уноса, используя алюминиевую пудру в качестве газообразователя. Показатели прочности на сжатие для полученных пористых образцов колеблются в пределах 0,9–4,35 МПа, что позволяет использовать этот материал для производства кирпича, огнестойкой панели, подземного трубопровода и т.д.

Следует отметить, что особенностью ячеистых геополимеров на основе метакаолина является повышенная усадка при воздействии температуры в условиях сушки, вызывающая микро- и макроскопические растрескивания в структуре. С це-

лью повышения эффективности их применения для возможности получения огнеупорных композитов в исследовании [152] предложено использовать два типа газообразующих агентов: перекись водорода (H_2O_2) и Al-пудру, для получения ячеистой геополимерной массы. Твердение образцов осуществлялось при 200 °С, при постепенном повышении давления от 1,5–4 МПа до 12 МПа. Результаты показали, что использование H_2O_2 обеспечивает высокую прочность на сжатие (44–77 МПа). Однако, получаемый газобетон не устойчив к растрескиванию при нагревании (1200 °С в течение 3 ч). В то же время, образцы с использованием Al-пудры, устойчивы к трещинообразованию при повышенных температурах.

Несколько иные подходы при создании данных ячеистых геополимерных материалов были предложены учеными с использованием различных отходов промышленности, таких как доменный шлак, зола рисовой шелухи, металлургические и стекольные отходы [113, 139, 229, 230].

В Национальном университете Чуннам (Южная Корея) [114] для получения ячеистого геополимербетона в качестве экологичного материала при возведении морских ферм используют побочные продукты сталелитейной промышленности. Экспериментальные результаты показали довольно высокую прочность получаемых ячеистых геополимерных образцов – до 11,9 МПа при пористости 25 %. Порообразование происходит в результате вспенивания гранулированных удобрений и шлака при особом режиме перемешивания.

Для создания пористых геополимеров учеными из университета Лиможа (Франция) [230] использовалась композиция из метакаолина, затворяемого раствором силиката и гидроксида калия. Добавление микрокремнезема как порообразующего агента способствует формированию неорганической пены. Свободные атомы кремния, содержащиеся в микрокремнеземе, реагируют с щелочным раствором с образованием газообразного водорода.

Zhao, Y. И др. [231] синтезировали геополимерный пенобетон с использованием золы-уноса и порошкообразного листового стекла, в качестве твердофазных компонентов. В качестве пенообразователя использовалось соединение додецилбензолсульфоната натрия и растительный белок – глютен. Основные этапы синтеза: подготовка пеномассы, формование и сушка при температуре 105 °С в течение 12 ч, спекание при 1050 °С в течение 2 ч. Полученный образец продемонстрировал

прочность на сжатие до 6,76 МПа и плотность – 414 кг/м^3 [231].

На основании литературных данных [147, 232], ячеистые геополимербетоны также могут быть синтезированы с использованием пенополистирола и талька.

Еще один вариант ячеистого геополимера – пеностекло на основе зол-уноса. Чен и др. [22] изучали применение золы для синтеза пеностекла с использованием различных пенообразователей. Данный метод имеет недостаток в виде выделения токсичных газов при удалении порообразователя термообработкой.

Авторами Kamseu, E., Nait-Ali, B. И др. [233] также разработан метод получения пеноматериалов на основе геополимеров с использованием метакаолина и Al-пудры с соотношением жидкой фазы и метакаолина 0.6

Пористость такого материала составляет от 30–70 %. По мнению авторов, для достижения равномерной поровой структуры, необходимо Si/Al соотношение >1,79. Пеноматериалы в этом случае обладают гораздо меньшей теплопроводностью (0,15–0,4 Вт/м·К), по сравнению с плотными аналогами (0,6 Вт/мК) при равных условиях твердения (амбиентная температура).

В исследовании [234] представлен метод механического предварительного вспенивания для получения пенобетона на основе кислой золы-уноса (содержание CaO – 2,6 %). Материал имеет плотность 850–950 кг/м^3 при прочности на сжатие 4–9 МПа в зависимости от типа щелочного активатора.

В работе [234] получен геополимерный пенобетон с использованием основной золы-уноса (содержание CaO – 21,6 %), путем смешивания пены с геополимерной суспензией в объемном соотношении 2:1. При этом твердение осуществлялось в двух различных условиях: комнатная температура и тепловая сушка при 60 °C в течении 24 ч с последующим твердением в нормальных условиях. При тепловой сушке изделия продемонстрировали более высокие показатели пористости, но, при этом, довольно высокие значения плотности по сравнению с аналогами без термообработки.

Рассматривая различия между плотными и ячеистыми геополимерами, необходимо отметить, что такие химико-технологические параметры как особенности порообразующих агентов, способы их введения в геополимерную систему, а также влияние на поро- и фазообразование в вяжущей системе, в том числе, под действием высоких температур и иных условий твердения, слабо изучены [235, 236].

В настоящее время алюминиевая пудра широко используется для ячеистой структуры в газобетоне на основе цемента, в то время как использование ее для газобетона в геополимерных системах носит экспериментальный характер. Установлено, что дозировка, реакционная способность (в том числе степень дисперсности) и диссоциация Al-пудры оказывает влияние на формирование поровой структуры геополимерных систем на атомном и наноструктурном уровне [233, 237].

Турецкими исследователями [238] было выявлено, что количество пены с использованием органического пенообразователя при смешивании с геополимерным вяжущим, требуется в большом объеме, а поры, из-за высокой вязкости пасты, как правило, разрушаются в процессе смешивания.

С точки зрения микроструктуры, разница между плотными и ячеистыми геополимерами также существенна. В целом, разработка геополимерного пенобетона является относительно новой областью строительного материаловедения, поскольку объем данных о взаимосвязи между составом, структурой и свойствами этих материалов незначителен [152].

Таким образом, геополимербетоны плотной и ячеистой структуры являются строительным материалом, имеющим потенциально большой рынок сбыта. Фактором, определяющим область их применения и востребованности, является для плотных бетонов: высокие показатели прочности на сжатие и при изгибе, водонепроницаемость и др.; для ячеистых бетонов: низкие показатели плотности и теплопроводности, как следствие, высокие теплотехнические характеристики при достаточной прочности. Замена цемента на геополимерное вяжущее при обеспечении достаточной экономичности и повышении экологичности производства путем использования вяжущего атермального синтеза, позволит расширить спектр применяемого сырья и укрепить позиции геополимербетонов с плотной и ячеистой структурой как современных эффективных стеновых материалов.

Однако, несмотря на проведенный широкий спектр исследований по различным аспектам, касающимся производства плотных и ячеистых геополимербетонов, применение этих материалов в настоящий момент не является широко распространенным по техническим и другим причинам. Анализируя проблемы, связанные с производством геополимерных бетонов, нельзя не подчеркнуть, что отсутствие глубокого понимания представлений о фазовых и микроструктурных особенностях

как в плотной, так и в ячеистой геополимерной структуре является ключевым фактором, определяющим такие технологические параметры производственного процесса, как выбор и подготовка сырья с учетом его химической природы и микроструктуры, последовательность введения компонентов, условия и режим твердения, а также контроль технологических свойств, которые способствуют усовершенствованию и эффективному применению геополимерных материалов. Отсутствие достаточного количества информации, обеспечивающей глубокое понимание формирования и особенностей структуры в геополимерных системах, определяет актуальность проведения исследований в данном направлении.

1.6 Выводы к главе 1

1. Проведенный анализ источников литературы по вопросу существующего на сегодняшний день научно-исследовательского и практического опыта, а также перспектив производства геополимерных вяжущих показал, что материалы щелочной активации и, в частности, геополимеры, демонстрируют непрерывно растущую популярность в качестве материала строительного назначения среди ученых-материаловедов во всем мире, что подтверждает перспективность как развития данного научного направления, так и технологического потенциала данного класса вяжущих и материалов на их основе.

2. Аналитический обзор сырьевой базы и требований, продемонстрировал непрерывно растущий интерес к геополимерам, как разновидности щелочеактивированных материалов, в мире, что подтверждается широким перечнем потенциально возможных и реально используемых в практике сырьевых компонентов различного происхождения и, в значительной степени, техногенного. Показано, что наиболее целесообразно использование именно щелочной активации алюмосиликатов для геополимерного синтеза, с точки зрения как простоты реализации научных исследований, так и с позиции практического применения: доступность активаторов, их стоимость и технологичность в условиях производства.

3. Анализ публикационной активности российских исследователей в сравнении с зарубежными учеными, а также отсутствие сведений о полномасштабном внедрении технологий производства различных видов строительных материалов на

основе геополимерных вяжущих в России, в совокупности с наличием сырьевой базы, в том числе техногенного сырья, свидетельствует о низкой степени разработанности обобщенных подходов к выбору сырья и принципов проектирования геополимерных вяжущих на их основе.

4. На основании оценки существующего на сегодняшний день спектра концептуальных моделей реализации геополимерного синтеза было выявлено, что их различия, в первую очередь, вызваны разнообразием сырьевых компонентов: алюмосиликатов и активирующих агентов, а также различиями в условиях/параметрах синтеза.

5. Обзор практического применения геополимерных вяжущих показал, что на их основе могут быть получены мелкозернистый, тяжелый и ячеистый бетоны, а также иные строительные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, не уступающими цементобетонным аналогам. Выявлено, что геополимербетонные композиты плотной и ячеистой структуры являются строительным материалом, имеющим потенциально большой рынок сбыта. Однако, их применение в настоящий момент не является широко распространенным по ряду причин, в том числе, отсутствия глубокого понимания представлений о фазовых и микроструктурных особенностях как в плотной, так и в ячеистой геополимерной структуры, что является ключевым фактором, определяющим такие технологические параметры производственного процесса, как выбор и подготовка сырья с учетом его химической природы и микроструктуры, последовательность введения компонентов, условия и режим твердения, а также контроль технологических свойств, которые способствуют усовершенствованию и эффективному применению геополимерных материалов. Отсутствие достаточного количества информации, обеспечивающей глубокое понимание формирования и особенностей структуры в геополимерных системах, определяет актуальность проведения исследований в данном направлении.

2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ С УЧЕТОМ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ НИЗКОКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Разработка теоретических основ повышения эффективности и научно-технологических основ проектирования геополимерных вяжущих и материалов на их основе с учетом фазово-размерной гетерогенности низкокальциевого алюмосиликатного сырья природного и техногенного происхождения осуществлялась посредством комплексного анализа системы «состав / структура (алюмосиликатное сырье) – физико-химические процессы активации (алюмосиликатное сырье / активатор / технологические параметры) – физико-химические процессы геополимеризации / консолидации (вяжущее / геополимерный камень / технологические параметры) – свойства (геополимерный камень / бетон)». Теоретические изыскания осуществлялись с учетом анализа ретроспективы и эволюции подходов отечественных и зарубежных научных школ к оценке сырья, процессов и свойств геополимерных вяжущих как отдельного класса химически-активированных минеральных вяжущих в контексте создания связующих атермального синтеза.

2.1 Эволюция терминологических и технологических аспектов выбора минерального сырья и получения геополимерных вяжущих на его основе

Обзорный анализ отечественной и мировой литературы, посвященный вопросам изучения и практического применения щелочеактивированных систем, который приведен в главе 1, показал, что это отдельный класс, преимущественно, бесклинкерных материалов. При этом, в современных источниках научной литературы львиная доля исследований посвящена геополимерам для производства которых используется широкий спектр сырьевых компонентов различного происхождения (глава 1.2); учеными предложено несколько моделей формирования геополимерной структуры (глава 1.3); описаны различные технологии синтеза геополимерных вяжущих и материалов на их основе (главы 1.4, 1.5, 2.4.1). Однако, отталкиваясь от первоначального понимания «геополимера», введенного в конце

1970-х гг. Дж. Давидовичем, этимологии этого термина, в основу которого заложен принцип его структурообразования, априори, обоснованный особенностями сырья, современное использование понятия «геополимер» далеко не всегда логически обосновано и, поэтому, трактуется и применяется некорректно. В свою очередь, путаница в использовании терминологии материалов, относящихся к классу щелочеактивированных систем, приводит к грубым нарушениям в подборе сырья, неверной интерпретации структурообразующих процессов и, как следствие, частичному или полному несоответствию свойств и поведения конечного продукта по сравнению с изначально предполагаемыми, прогнозными.

Так, термин «геополимер», впервые предложенный Дж. Давидовичем [174] подразумевает материал, полученный в результате взаимодействия минерального твердофазного компонента и активатора, где химическое взаимодействие и дальнейшее структурообразование протекает по полимеризационному механизму подобно твердению классических полимеров. Концепция самого термина «геополимер», заложенная ученым, предусматривает комбинацию двух терминов: «гео-» и «полимер». Префикс «гео-» с греческого языка переводится как «земля», что указывает на преобладающее содержание в составе структуры геополимера атомов алюминия (Al) и кремния (Si), которые являются основными элементами земной коры. Другими словами, сырьем для геополимерного синтеза могут являться только алюмосиликаты. Корень «полимер» описывает его структуру, преимущественно, аморфную, подобную классическим полимерам, которая формируется в результате «сшивки» мономеров на основе атомов Al и Si. Как правило, эти мономеры представляют собой кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдрические и октаэдрические формы. Таким образом, «геополимер» следует понимать, как аморфный алюмосиликатный гель со структурой полимера (рисунок 2.1).

Согласно теории Н.В. Белова о структуре силикатов [239], реализация механизма полимеризации возможна при минимальном содержании или полном отсутствии в составе кремнезема крупных катионов щелочеземельных металлов Ca^{2+} и Mg^{2+}, которые обычно представлены их оксидами (CaO, MgO) и, зачастую, выступают структурообразующими элементами в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO». Альтернативой в данном случае выступают более мелкие катионы щелочных металлов N^+ и K^+.

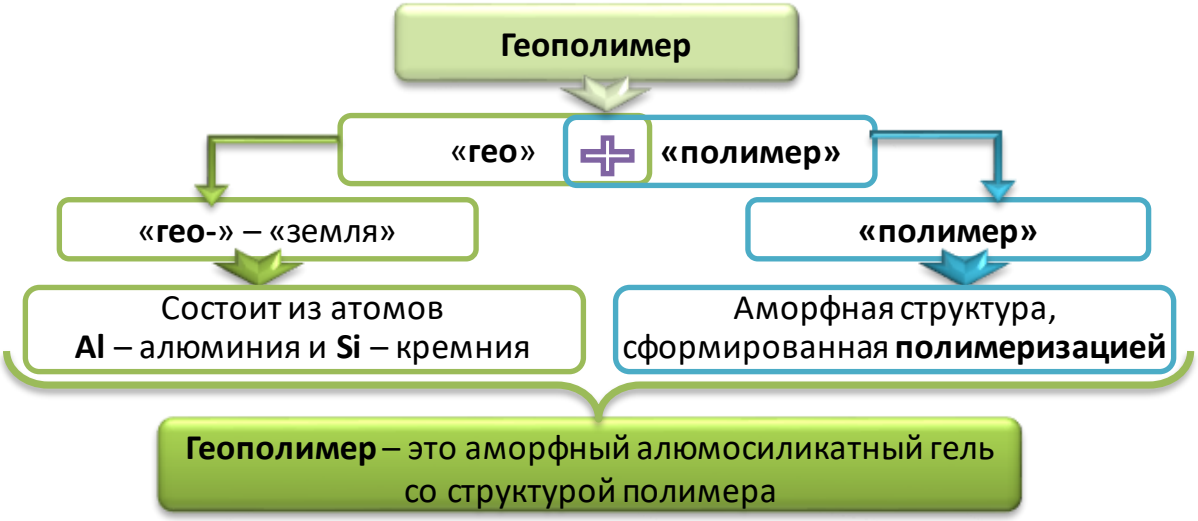


Рисунок 2.1 – Этимологическая концепция термина «геополимер»

Кроме того, существующий принцип Ловенстайна [173] основан на том, что полимеризационные процессы в структуре силиката возможны лишь в присутствии атомов Al в количестве, обеспечивающем соотношение Si/Al не менее 1. Таким образом, для формирования геополимерной структуры пригодны алюмосиликаты только кислого состава.

Однако, по мере эволюционного развития геополимерного направления, в частности, и направления щелочеактивированных систем, в целом, наблюдается тенденция к постоянному расширению потенциальной сырьевой базы: предлагаются новые способы получения, растет количество вариаций взаимодействия сырьевых компонентов между собой, что неизбежно ведет к увеличению количества терминов для материалов класса щелочеактивированных систем.

Ниже приведены наиболее распространенные в научной литературе термины, описывающие материалы щелочной активации и, в частности, геополимеры.

Низкотемпературное алюмосиликатное стекло – материал, получаемый в результате реакции между дегидроксилированной глины (метакаолина) при температуре ниже 100 °C, и щелочного раствора силиката натрия, что приводит к формированию стеклообразной алюмосиликатной субстанции [240, 241].

Гидрокерамика представляет собой бетон, который обладает минералогическим составом, аналогичным цеолитизированной породе, получаемый путем отверждения смеси неорганических отходов, кальцинированной глины, вермикулита, Na_2S, NaOH и воды в гидротермальных условиях [242].

Щелочесвязанная керамика – представляет собой аморфные или нанокристаллические алюмосиликатный материал, образующийся путем взаимодействия алюмосиликатного сырья в виде природных глинистых пород, а также и побочные промышленных продуктов, с растворами щелочных силикатов [243].

Следует отметить, что большинство терминов авторами используются без конкретных для них определений: ***неорганический полимер*** [244], ***геоцемент*** [245], ***неорганический полимерный бетон*** [246], ***геосинтетическое вяжущее*** [247], исходя из которых можно предположить, они сформулированы по ассоциативному принципу: компонентный состав или механизм структурообразования.

Зачастую, ученые, используя термин «геополимер», путают материалы, о которых идет речь, с активируемыми щелочью цементами, которые первоначально были предложены Глуховским В.Д. в 1950-х годах [248].

Анализируя работы В.Д. Глуховского и его научной школы, можно сделать вывод, что в качестве сырьевых компонентов ученый использовал техногенные и природные алюмосиликаты преимущественно основно́го или высококальциевого состава: металлургические шлаки и глинистые породы.

Так, Глуховский В.Д. и его последователи разработали следующие виды щелочеактивированных материалов.

Грунтоцемент – это смесь рыхлых грунтов и золошлаковых отходов, связанных водорастворимым жидким стеклом и используемых в качестве вяжущего материала. В качестве заполнителей могут использоваться различные грунты, такие как песок, супеси и лесс, а также отходы производства. Полученный материал имеет преимущественно гидравлические свойства [8].

Шлакощелочной цемент – гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее как в воде, так и в воздушных условиях, синтез которых осуществляется в результате затворения молотых металлургических шлаков растворами соединений (щелочей и их солей) щелочных металлов типа Li, Na, K), обеспечивающих щелочную реакцию в условиях 100- % влажности или в процессе совместного помола этих веществ (т.е. процесс механоактивации) [7, 249].

Чистый щелочной цемент – это дисперсное вещество, получаемое путем тонкого помола стекол, спеков или продуктов обжига не до спекания щелочных R_2O (Li_2O, Na_2O, K_2O) и амфотерных оксидов R_2O_3 (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3), взятых в

отношениях $R_2O:R_2O_3:SiO_2$ = (1–1.5):1(2–4).

Смешанный щелочной цемент – это смесь растворимых в воде щелочных компонентов с практически нерастворимыми дисперсными веществами, получаемыми помолом стекол, спеков, продуктов обжига не до спекания или веществ природного происхождения, в которых амфотерные и кислые оксиды $R_2O_3:SiO_2$ находятся в пределах 1:(2–4) [8, 250].

Нефелиновый цемент – гидравлическое вяжущее, продукт тонкого помола стекла нефелинового состава $R_2O:Al_2O_3:2SiO_2$, получаемого плавлением природного нефелина.

Полевошпатовый щелочной цемент – продукт тонкого помола плавленых мариуполитов, содержащих от 20 до 80 % полевых шпатов $R_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$ и, соответственно, от 80 до 20 % нефелина $R_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$.

Глинощелочной цемент (белый или цветной) – это смесь природного или обожженного при 600 °С каолинита с гидроксидом натрия, орто- или метасиликатом натрия, взятых в соотношениях $Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ + (0,7–1) Na_2O или $Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ + (0,5–1) Na_2O [251].

Стеклощелочное вяжущее – это смесь стекол и спеков алюмосиликатного состава с едкими щелочами или высокоосновными щелочными силикатами. В качестве алюмосиликатной матрицы в этих вяжущих используются компоненты природного и техногенного происхождения, например, топливные шлаки, различные виды стекол, в том числе и оконных, перлит, липарит, фарфоровый черепок и т.д.

Смешанный щелочно-щелочноземельный цемент – это смесь растворимых в воде щелочных компонентов с практически нерастворимыми дисперсными веществами, получаемыми помолом стекол, спеков, продуктов обжига не до спекания или веществ природного происхождения, в которых соотношение между щелочеземельными, амфотерными и кислыми оксидами $RO:R_2O_3:SiO_2$=(2–8):1:(2–6) [249].

Анализируя приведенные выше определения вяжущих щелочной активации, разработанных школой В.Д. Глуховского по компонентному составу, условиям твердения и продуктам структурообразования можно проследить следующую закономерность: основные алюмосиликаты, как правило, активируются щелочами и солями щелочноземельных металлов, твердеют в условиях повышенной влажности

(гидравлического типа) и образуют структуру по гидратационному механизму с образованием гидратных фаз.

При этом следует отметить, что, несмотря на то, что последователи школы Глуховского В.Д. ссылаются на свое первенство в «открытии» и развитии геополимерных вяжущих, как частного случая «щелочно-щелочноземельных грунтоцементов» [252], впервые описание механизма и продуктов структурообразования щелочеактивированных систем на основе кислых (низкокальциевых или бескальциевых) алюмосиликатов было представлено Дж. Давидовичем на примере щелочной активации синтетического метакаолина, полученного в результате обжига каолинитовых глин гидроксидом щелочного металла – NaOH [253]. Согласно последовательности расположения щелочных элементов Ca, K, Mg, Na в периодической таблице Д.И. Менделеева при одновременном снижении их периода (движение снизу-вверх по вертикали) и увеличении группы (движение слева-направо по горизонтали) происходит снижение таких их параметров как основно́сть, pH-показатель в водной среде в следующей последовательности: K→Na→Ca→Mg. Таким образом, алюмосиликаты с высоким содержанием Ca(Mg) могут быть активированы элементами с более низкой осно́вностью, т.е. щелочноземельными металлами Ca и Mg.

В то же время, в низкокальциевых и безкалиевых алюмосиликатах катионы Ca и Mg не являются эффективными с точки зрения активационных процессов. В таких системах активирующую способность проявляют элементы с более высокой основностью, т.е. щелочные металлы K, Na.

Однако, зачастую, ученые, работающие в сфере щелочеактивированных систем, не учитывают значимость типа щелочного компонента и, поэтому, оперируют весьма обобщенными терминами относительно геополимеров. Так, согласно представлениям Кривенко П.В. [254], геополимер – это общий термин для алюмосиликатных полимерных систем, которые обычно включают ионы щелочных или щелочноземельных металлов.

Кроме того, следует отметить, что в силу целого ряда ценных характеристик геополимера, благодаря чему он находит широкий спектр областей практического применения, сам термин «геополимер» специалистами в разных областях также по-

нимается с разных ракурсов, в связи с чем имеют место ряд определений геополимера, отражающих структурно-морфологические особенности его синтеза.

С точки зрения классической химии, геополимеры состоят из полимерного каркаса Si–O–Al, аналогично цеолитным структурам. Основное отличие от цеолита заключается в том, что геополимеры являются аморфными, а не кристаллическими. Их микроструктура в нанометровом масштабе, состоит из небольших алюмосиликатных кластеров с порами, рассеянными внутри высокопористой сетки. Размеры кластеров составляют от 5 до 10 нанометров [255].

С позиции химии стекла синтез геополимера выглядит следующим образом: в результате реакции образуются тетраэдрические каркасы SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-}, связанные общим атомом кислорода в виде поли(сиалатов), поли(сиалата-силоксо) или поли(сиалата-дисилоксо) в зависимости от соотношения SiO_2/Al_2O_3 в щелочеалюмосиликатной системе. Соединение тетраэдрических каркасов происходит за счет дальнодействующих ковалентных связей. Таким образом, структура геополимера – это плотная аморфная субстанция [256].

Ученые, специализирующиеся в области щелочных цементов, представляют геополимеры как каркасные структуры, полученные в результате поликонденсации тетраэдрических алюмосиликатных единиц с ионами щелочных металлов, уравновешивающими их заряд. Традиционно геополимеры синтезируют из двухкомпонентной смеси, состоящей из щелочного раствора и твердых алюмосиликатных материалов. Геополимеризация протекает в низкотемпературных условиях, при которых имеет место: выщелачивание твердого алюмосиликатного сырья в щелочных растворах, что приводит к → переносу выщелоченных частиц из твердой фазы в гель с последующим → зародышеобразованием → конденсацией гелевой фазы → отверждением вяжущей матрицы [257].

Ученые в сфере традиционной керамики понимают геополимеры как класс полностью неорганических керамических материалов на основе алюмосиликатов, где заряд кремне- и алюмокислородных структурных единиц скомпенсирован катионами щелочных металлов первой группы таблицы Менделеева – K, Na и др. Образовавшиеся в результате консолидированные рентгеноаморфные гели, впоследствии могут переходить в кристаллические или поликристаллические структуры по

типу стеклокерамических материалов [258]. В то же время, при воздействии повышенных температур, рентгеноаморфная структура геля претерпевает кристаллизацию с образованием керамических фаз типа лейцит или поллуцит [259].

Анализируя первоисточники информации об особенностях синтеза геополимеров, а также ряде определений, сформулированных учеными разных направлений, следует заключить, что синтез геополимерной структуры возможен при соблюдении следующих условий: активация алюмосиликатного компонента кислого состава в высокощелочной среде (pH от 11 до 13 и выше), формируемой катионами щелочных металлов (Na, K) в воздушных условиях твердения. В результате структурообразование осуществляется по полимеризационному механизму.

Таким образом, классические преставления о геополимерах имеют место как о материале, получаемом в результате щелочной активации. Таким образом, термин «геополимер» является более распространенным в научной литературе при описании щелочеактивированных вяжущих и используется чрезвычайно часто, даже если это идет в противовес с первоначальным определением этого термина.

Однако, в начале 2000-х гг. XXI столетия в исследованиях Wagh A.S. и др. [260, 261] доказана возможность активации кислого алюмосиликатного компонента кислотосодержащим компонентом в виде фосфорной кислоты. Синтезированный таким образом продукт получил название ***фосфат-геополимера***.

Более поздние исследования подтверждают возможность синтеза геополимеров в результате кислотной активации, причем с использованием как неорганических, так и органических кислот в качестве активирующего компонента. Ярким примером активации алюмосиликатов органическими кислотами является керогенгеополимер [191]. ***Кероген-геополимер*** – это органосодержащий геополимер, или содержащий в своем составе высокую долю органической составляющей в виде биологических остатков (аминокислоты, сахара и липиды).

Таким образом, синтез фосфат-геополимера и кероген-геополимера осуществляется путем активации алюмосиликатного компонента кислого состава в кислой среде, как правило, в воздушных условиях, по полимеризационному механизму. Следует отметить, что в связи с появлением и развитием исследований,

направленных на получение геополимерных систем на кислотной основе, обобщающий термин алюмосиликатных вяжущих систем как «щелочеактивированные материалы» постепенно теряет свою актуальность.

В связи с этим на Международной конференции CAM-2017, Голд-Кост (Австралия) был предложен термин «***химически активированные материалы***» для описания алюмосиликатных источников, которые могут быть активированы для создания вяжущих матриц с использованием некоторых химических растворов (например, щелочно-силикатных, фосфатных и других химических веществ), что позволяет учитывать различную химическую природу активаторов для алюмосиликатных прекурсоров. В этом аспекте портландцемент также следует отнести к химически активированным материалам, где в качестве активирующего агента выступает вода, которая при взаимодействии с ПЦ обеспечивает реакционную среду от слабощелочной до высокощелочной (pH от 9 до 13,5) в зависимости от вида и количества гидравлических и пуццолановых добавок, которые снижают основность среды (например, шлакоцемент, шлакопортландцемент).

Таким образом, ввиду столь широкого разнообразия в понимании геополимера, остро стоит необходимость его четкой локализации на проекции системы химически активированных минеральных вяжущих в координатах «алюмосиликатный компонент – активирующая среда – механизм структурообразования», что и представлено в данной работе (рисунок 2.2), как системоформирующее позиционирование геополимерных вяжущих в современном строительном материаловедении.

Следует отметить, что в литературе встречаются некоторые разновидности вяжущих веществ, которые не носят названия ни геополимеров, ни материалов какой-либо активации (кислотной или щелочной), но по компонентному составу и механизмам структурообразования являются разновидностью геополимеров. К таковым относятся вяжущие контактного твердения и наноструктурированное вяжущее.

Вяжущее контактного твердения. В работах Руновой Р.Ф. и др. [262] было установлено, что высокодисперсные вещества силикатного и алюмосиликатного составов способны как в кислой, так и в щелочной средах образовывать в момент сближения частиц в условиях низких температур и повышенных давлений (прессо-

вание) камнеподобные прочные формирования, характеризующиеся водостойкостью. Для этого типа вяжущего характерен контактно-конденсационный тип твердения.



Рисунок 2.2 – Позиционирование геополимеров в концептуальной проекции «химически активированные минеральные вяжущие»

Наноструктурированное вяжущее – это вяжущее получаемое методом мокрого помола силикатного или алюмосиликатного природного сырья в шаровой мельнице с постадийной загрузкой измельчаемого материала до обеспечения высокой концентрации активной твёрдой фазы, содержащей нанодисперсный компонент в количестве 3–15 % [263].

Следует сделать оговорку, что аналогом геополимера является не весь ряд наноструктурированных вяжущих, а только тех, которые получены на основе кислого алюмосиликатного сырья (например, перлита – перлитовое наноструктуриро-

ванное вяжущее [264]), содержащего в своей структуре катионы щелочных металлов в связанной (неактивной форме), которые в процессе механоактивационного воздействия высвобождаются, а в условиях мокрого помола обеспечивается их диссоциация в результате чего формируется реакционная среда, как правило, слабощелочная (pH-показатель – от 8 до 11). Для высокодисперсного алюмосиликатного компонента (в том числе, и наноразмерного) этого показателя щелочности вполне достаточно для инициации структурообразующих процессов: полимеризации-поликонденсации.

Таким образом, анализируя столь широкое разнообразие вяжущих, относящихся к классу химически активированных материалов, следует отметить, что геополимер в его первоначальной концепции, предложенной Дж. Давидовичем, имеет четкое позиционирование в системе химически активированных минеральных вяжущих, определяемое граничными значениями требований, предъявляемых к сырьевому алюмосиликатному компоненту, активирующей среде, технологическим параметрам получения, обеспечивающих эффективность получаемых связующих, а также определяемое механизмом структурообразования. Обоснованию теоретических принципов проектирования и научно-технологические основы производства геополимеров именно в этом понимании и посвящена данная работа и представленные результаты исследований.

2.2 Феноменологическая модель фазообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» в зависимости от фазово-структурной гетерогенности алюмосиликатного компонента

На основании обзора литературных данных, представленного в главах 1.3 и 2.1, было выявлено, что группа вяжущих щелочной активации химически представляет собой систему «SiO_2–Al_2O_3–MeO», где в зависимости от типа оксида щелочного металла (MeO), его количества, а также соотношения оксидов в системе (SiO_2/Al_2O_3/MeO) процессы структуро- и фазообразования протекают по различным механизмам. При этом, несмотря на широкое разнообразие щелочеактивированных вяжущих, в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» могут быть выделены 3 основные

типа протекающих в них химических процессов, приводящих к структуро- и фазообразованию при консолидации (рисунок 2.3).

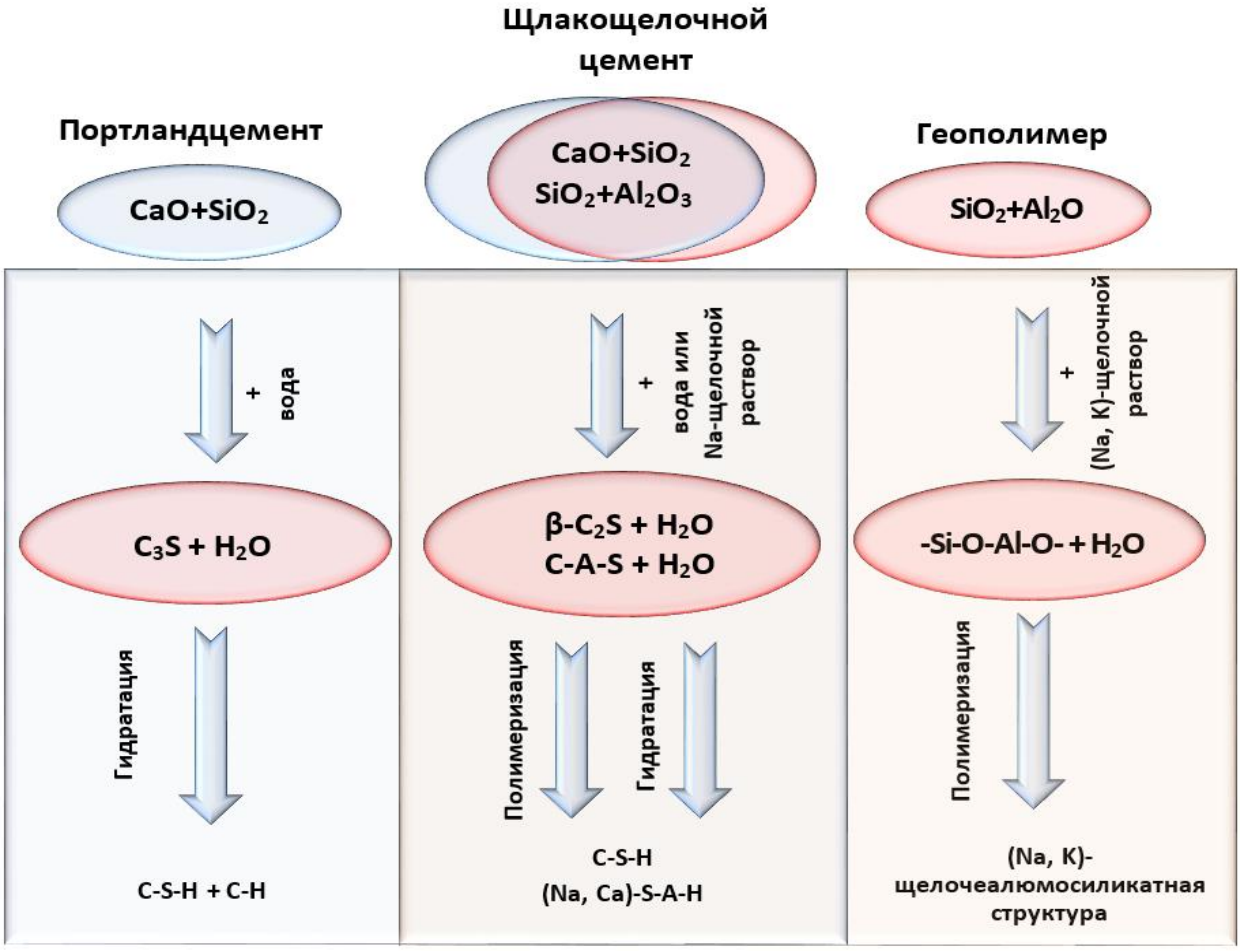


Рисунок 2.3 – Основные типы механизмов структуро- и фазообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO»

Модель 1 схематически может быть представлена как «CaO+SiO_2», где оксиды CaO и SiO_2 являются структурообразующими. Эта модель представляет собой типовой случай структурообразования в высококальциевой системе с оксидом кальция в качестве структурообразующего компонента, где реализуется гидратационный механизм на примере классического портландцемента, затворенного водой. В качестве продуктов гидратации, как правило, выступают гидросиликаты кальция (C-S-H) и портландит (C-H).

Рассмотрим возможные вариации данных моделей.

Модель 2 по особенностям протекающих в ней процессов может быть схема-

тически представлена как «$CaO+SiO_2$» + «$SiO_2+Al_2O_3$». Следовательно, структурообразующими являются оксиды CaO, SiO_2 и Al_2O_3, при этом реализуются одновременно два механизма структурообразования: гидратационный ($CaO+SiO_2$) и полимеризационный ($SiO_2+Al_2O_3$). Эта модель может быть рассмотрена на примере доменного гранулированного шлака, активированного щелочами или их солями, такими как $Ca(OH)_2$, KCl, NaCl, NaOH, KOH, Na_2SiO_3.

Соответствующий механизм твердения в вяжущих системах на основе силикатов и алюмосиликатов среднего и основного состава реализуется путем образования продуктов реакции высоко- и низкощелочных гидросиликатов, гидроалюминатов и алюмосиликатов.

Модель 3. Активированные вяжущие на основе метакаолина с сильнощелочным активатором являются примером третьей модели структуро- и фазообразования, имеющей общую схему «$SiO_2+Al_2O_3$». Модель в данной связующей системе, обеспечивающая структурообразование и влияющая на химический состав конечных продуктов, характерна для геополимеров, которые твердеют в результате механизма полимеризации с образованием стеклообразной трехмерной сетки из щелочного алюмосиликатного геля и кристаллических гидро- и алюмосиликатных цеолитоподобных фаз [102]. Такой механизм структурообразования характерен для систем «SiO_2–Al_2O_3–MeO» с преобладающей долей аморфных силикатов и алюмосиликатов кислого состава, где в качестве щелочного активатора используются едкие щелочи (гидроксиды щелочных металлов, как правило, Na, K) и их соли.

В середине XX века основоположник современной стереохимии силикатов Н.В. Белов [239] обнаружил неактивную роль кремнезема при структурообразовании в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» с крупными катионами металлов Me. При этом катионы рассматривались как структурообразующие компоненты, формирующие фундаментальный скелетный каркас. В соответствии с этой моделью кремний вводят в каркас как инертный компонент, адаптирующийся к катионным структурным образованиям.

Чтобы проверить теорию Н.В. Белова, было выдвинуто предположение о том, что на длины связей Si–O с кремнекислородными тетраэдрами влияет изменение загрузки катионов кальция (или отношения CaO/SiO_2). При наличии 8 основных

параметров (4-х длин связей Si–O и 4-х углов O–Si–O) геометрическая характеристика кремнекислородных тетраэдров в структурах силикатов кальция различной основности усложняется. Одним из показательных параметров, характеризующих структуру кременкислоодного тетраэдра, является радиус сферического домена, который представляет собой радиус сферы такого объема, который примерно равен объему полиэдра Вороного-Дирихле (ПВД), окружающего атом Si. Было установлено, что атомный многогранник Вороного-Дирихле представляет собой разбиение кристаллического пространства, ограниченное плоскостями, пересекающими среднюю точку, соединяющими центральный атом с соседними атомами. Объем атомного ПВД коррелирует с размером атома в пределах определенного кристаллического поля.

Высказано предположение о наличии корреляции между радиусом сферического домена атомов Si и степенью основности (или отношением CaO/SiO_2 или C/S) в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO». Эта корреляция может поддерживать идею о структурообразующей роли катиона Ca. Данные для расчета по гидросиликатам кальция и Ca-цеолитам были получены из базы данных Identified Inorganic Crystal Structures (ICSD). В качестве контрольных параметров использовались структуры чистого кварца (т.е. соотношение C/S=0).

Расчет радиуса сферической области выполняли с помощью программы TOPOS [265]. В случае, когда атомы Si находились в неэквивалентных кристаллографических позициях, полученные параметры усреднялись. Результаты проведенных расчетов представлены на рисунке 2.4. Серые столбики на графике отображают зоны различных типов вяжущих в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO». В зависимости от степени основности новообразованных фаз C–S–H и C–A–S–H были выделены четыре зоны структуро- и фазообразования с наиболее характерными представителями каждой зоны вяжущих материалов: I – автоклавные вяжущие, II – портландцемент, III – щелочеактивированные вяжущие, IV – геополимеры. Для выявления закономерности в системе «CaO/SiO_2, $CaO/Al_2O_3+SiO_2$ – радиус сферических доменов атома Si» была использована выборка данных из литературных источников (т.е. множество точек, представленных на рисунке 2.4).

Так, на основании используемой выборки данных (рисунок 2.4) было выявлено, что, в зависимости от отношения C/S (для гидросиликатов кальция и кварца)

и $CaO/Al_2O_3+SiO_2$ или C/A+C (для цеолитов) с коэффициентом корреляции 0,824, значения радиуса сферических доменов атомов Si в кремнекислородных тетраэдрах варьируются от 1,227 (C/S=3,0) до 1,190 (C/S=0).

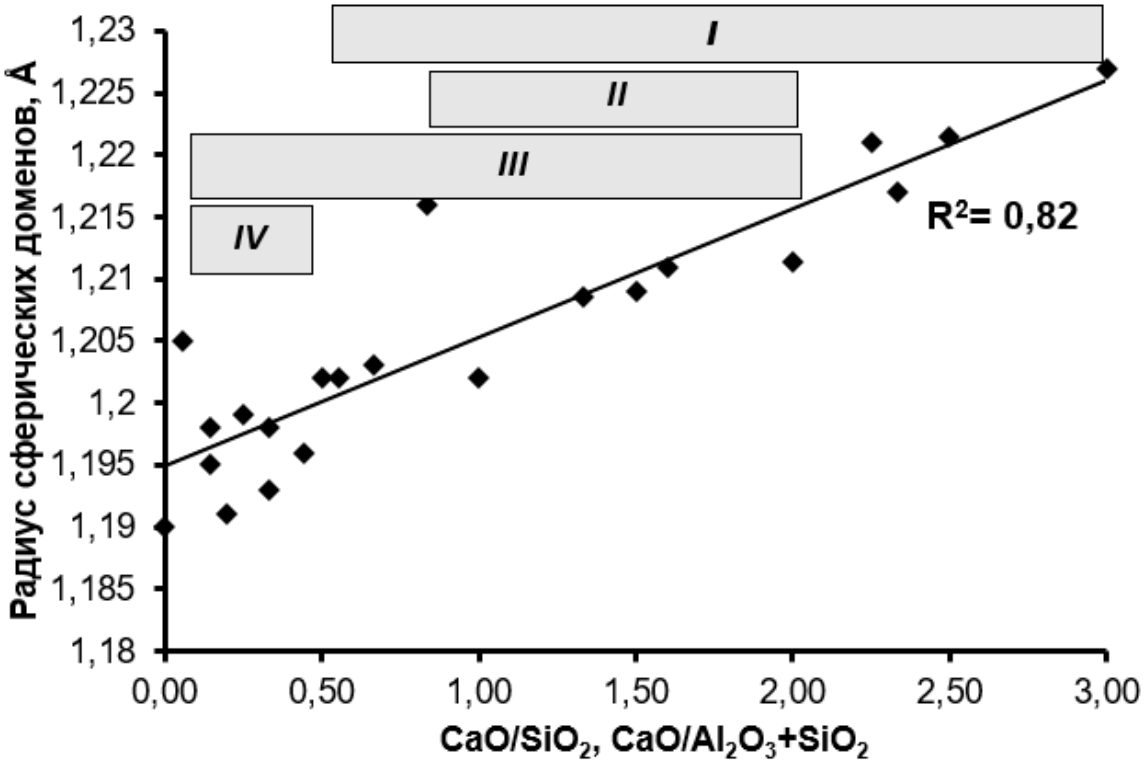


Рисунок 2.4 – Характер изменения радиуса сферических доменов атома Si в различных Ca-гидросиликатах и Ca-цеолитах в зависимости от соответствующей основности в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO»

Явное увеличение радиуса Si-доменов в гидросиликатах кальция по сравнению с кварцем можно интерпретировать как «удлинение» связей Si–O в кремнекислородных тетраэдрах, расположенных внутри высокоосновной гидросиликатной системы кальция «SiO_2–Al_2O_3–MeO». Эта демонстрация может служить количественной проверкой идеи Н.В. Белова о структурообразующей роли крупных катионов в системах «SiO_2–Al_2O_3–MeO».

В настоящее время имеется внушительный объем экспериментальных данных и теоретических положений, описывающих фазообразование в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» [266–269]. Эти знания позволили предложить феноменологическую модель структурообразования, объясняющую (демонстрирующую) формирование силикатного структурного сегмента новообразований, путем варьирования соотношения компонентов вяжущей системы «SiO_2–Al_2O_3–MeO» (рисунок 2.5).

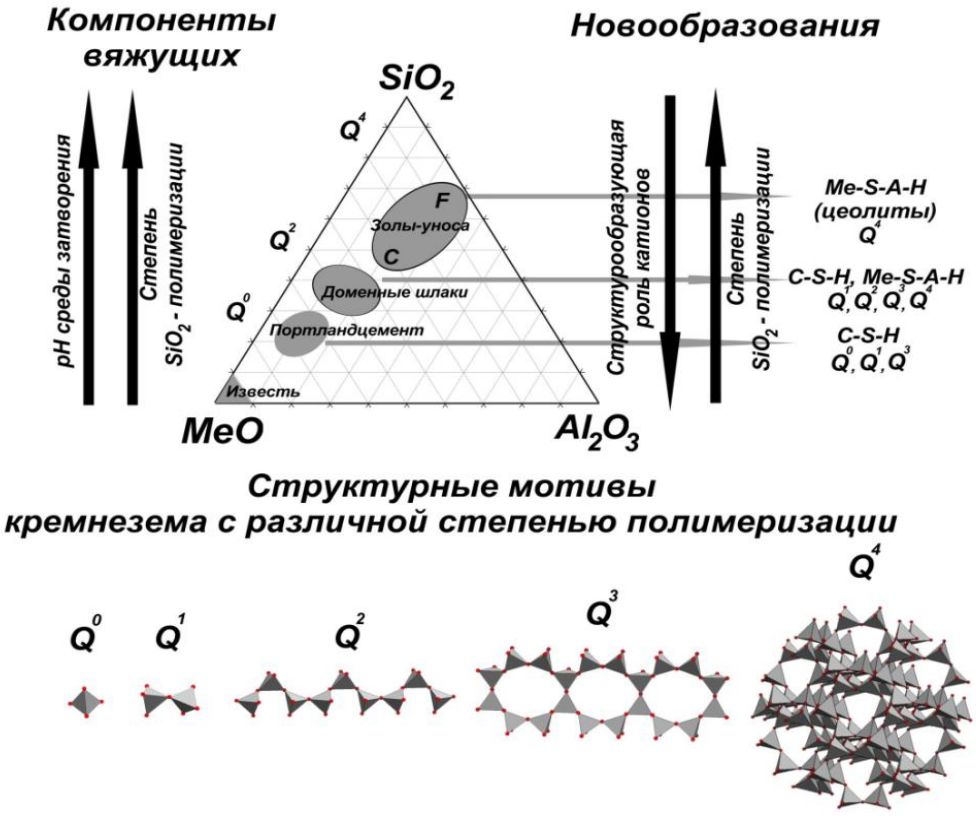


Рисунок 2.5 – Феноменологическая модель фазообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO»

Согласно теории Н.В. Белова [239], в образующейся системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» типа портландцемента, с преобладанием оксидов щелочноземельных металлов, основными компонентами, отвечающими за построение скелета, являются катионы Ca. В свою очередь, анионы Si встраиваются в сформированные слои, а молекулы воды встраиваются в межслоевое пространство. Однако преобладает гидравлическая активность силикатных фаз вяжущих (подобно C_3S в портландцементных системах) при снижении их основности. Поэтому для гидролиза низкоосновных силикатов pH реакционной среды должен быть пропорционален кислотности силикатсодержащих материалов.

Рост кислотности, связанный с увеличением содержания кремнезема, оказывает непосредственное влияние на степень полимеризации силикат-анионов в кристаллических структурах. Для обозначения этого показателя используется параметр Q^n, где n указывает количество мостиковых связей Si–O–Si в пределах одного кремнекислородного тетраэдра. В условиях изменения химического состава,

например, в системе $CaO–SiO_2$, прослеживается закономерность: с повышением кислотности возрастает сложность структурных единиц силикатов кальция.

Так, в трехкальциевом силикате (C_3S, $Ca[SiO_4]O$) кремнекислородные тетраэдры не соединены между собой и остаются изолированными (Q^0). В ранкините (C_3S_2, $Ca_3[Si_2O_7]$) наблюдается объединение тетраэдров в пары, формирующие диортогруппы (Q^1). Дальнейшее увеличение кислотности приводит к образованию более сложных структур, таких как псевдоволластонит (CS, $Ca_3[Si_3O_9]$), в котором кремнекислородные тетраэдры соединены в цепочки (Q^2). Эти изменения отражают общую тенденцию к увеличению степени полимеризации силикат-анионов при повышении кислотности среды.

Одновременно с этим возрастают щелочность реакционной среды и ионная сила катионов, которые играют ключевую роль в процессе гидролиза минеральных фаз силикатных вяжущих. Щелочность, как фактор, существенно влияет на условия образования силикатных соединений и степень их полимеризации. Особенно ярко эта закономерность проявляется в сложных системах, таких как «$SiO_2–Al_2O_3–MeO$», где снижение роли катионного структурообразования сопровождается ростом кислотности.

В подобных системах наблюдается прогрессирующее увеличение степени полимеризации силикат-анионов, достигая максимальных значений в низкоосновных щелочно-активированных алюмосиликатных вяжущих. Это связано с тем, что по мере усложнения структуры кремнекислородных тетраэдров вяжущие приобретают повышенную устойчивость и изменяют свои физико-химические свойства. Таким образом, рост кислотности и увеличение степени полимеризации силикат-анионов представляют собой взаимосвязанные процессы, играющие важную роль в формировании структуры и свойств силикатных материалов.

На основании анализа характера изменения радиуса сферических доменов атома Si в различных Ca-гидросиликатах и Ca-цеолитах в зависимости от соответствующей основности в системе «$SiO_2–Al_2O_3–MeO$» (см. рисунок 2.4), а также предложенной феноменологической модели фазообразования в данной системе (см. рисунок 2.5) можно сделать вывод о том, что для высокоосновных щелочеактивированных вяжущих систем (***зона II***), таких как портландцемент, при комнат-

ной температуре может образовываться низкоосновная структура 14Å-тоберморита (представитель гидросиликатов кальция группы Q^3). Для высокоосновных щелочеактивированных вяжущих систем при высоких температурах – в условиях автоклавирования, (***зона I***), могут формироваться ортосиликаты (Q^0) – α-$Ca_2[SiO_4]_2(OH)_2$ (α-C_2SH), диортосиликаты (Q^1) – киллалаит $Ca_6(Si_2O_7)_2(H_2O)$ и яффеит $Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6$ [270, 271]. Другие структуры представляют собой ленточные и слоистые гидросиликаты.

Зона III представлена промежуточными щелочными вяжущими типа шлакоизвестковых вяжущих и грунтоцементов. Помимо гидросиликатов кальция, характерных для зоны II, формируются новообразования цеолитового типа со скелетной структурой Q^4. Для этих систем характерен комбинированный механизм структурообразования: гидратация и полимеризация-поликонденсация.

Цеолитовые образования со степенью полимеризации Q^4 преобладают в низкоосно́вных щелочеактивированных системах типа геополимеров (***зона IV***) и формируются по полимеризационно-поликонденсационному механизму. Важно отметить, что в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» в образовании Si–O–Si цепей принимают участие в основном ковалентные связи. При снижении осно́вности реакционно-порошковой системы для разрыва связей Si–O–Si требуется высокое значение pH-показателя реакционной среды (т.е. высокоионный щелочной активатор) для запуска процесса гидролиза. Активирующий эффект катионов щелочноземельных металлов Ca^{2+}, Mg^{2+} при высоком содержании мостиковых Si–O–Si связей уже не работает. Следовательно, реакционная среда с желаемым (высоким) значением ионной силы для шлакоизвестковых и геополимерных систем, характерна для щелочных катионов Na^+, K^+.

Таким образом, основная идея предложенной феноменологической модели фазообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» может быть кратко описана следующими основными закономерностями:

Формирование структуры силикатных систем во многом определяется долей CaO и соотношением других оксидов, таких как SiO_2 и Al_2O_3.

1. Если концентрация CaO превышает 50 %, процесс структурообразования происходит за счет активного взаимодействия CaO с H_2O и SiO_2 в слабощелочной

среде. В результате реакции образуются кристаллические C-S-H фазы. Присутствие иных окислов щелочных металлов, если их концентрация в системе менее 1 %, практически не оказывают влияния на процесс структурообразования.

2. При снижении доли CaO до 20–40 % увеличивается содержание оксидов кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3), что приводит к изменению механизма структурообразования. В таких условиях, характерных для слабощелочной или среднещелочной среды, формируются кристаллические соединения, включая гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроалюмосиликаты кальция. При этом в реакциях начинают активно участвовать щелочные оксиды натрия (Na_2O) и калия (K_2O), способствуя образованию натриевых и калиевых алюмосиликатов в гидратированной форме.

3. В системах, где содержание кальция минимально или отсутствует вовсе, ключевую роль в формировании структуры играют SiO_2 и Al_2O_3. При этом процесс структурообразования зависит от исходного состояния алюмосиликатного сырья и может идти двумя путями: а) в случае, если в системе преобладают кристаллические алюмосиликаты (более 50 %), то структурирование происходит в условиях слабощелочной или среднещелочной среды, приводя к образованию натриевых и калиевых алюмосиликатов, а также небольшого количества гидросиликатов кальция. б) в случае, если в составе доминирует аморфная алюмосиликатная составляющая (не менее 50 %), процессы структурообразования возможны только при высокой щелочности. В этом случае алюмосиликаты сначала диссоциируют, затем образуются аморфные полимерные соединения, которые в дальнейшем превращаются в цеолиты.

Таким образом, содержание CaO и уровень щелочности среды определяют тип образующихся соединений и механизм формирования структуры силикатных материалов. Последний вариант механизма структурообразования (вариант б) реализуется в ***геополимерной системе***.

2.3 Критерии оценки эффективности алюмосиликатного сырья как основы геополимерных вяжущих

При реализации фазо- и структурообразования в любой минеральной вяжущей

системе важно понимать, что эффективность протекания этих процессов зависит от специфики (условий) проявления ею вяжущих характеристик, что находится в непосредственной связи со свойствами сырьевых компонентов.

Так, на основании обзорного анализа, аккумулированного в главах 1.2, 2.1 и 2.2, были выявлены наиболее важные критерии эффективности минерального сырья: алюмосиликатный состав; SiO_2/Al_2O_3 соотношение – в пределах 1–3; концентрация стеклофазы не менее 50 %; низкая степень кристалличности структуры; концентрация оксидов щелочноземельных металлов – не более 10 %; высокая дисперсность / размолоспособность; наличие оксидов щелочных металлов; низкое содержание / отсутствие оксидов железа; отсутствие органического компонента (п.п.п.). Данные критерии проранжированы по степени значимости для обеспечения наиболее эффективного протекания геополимерного синтеза (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Ранжирование критериев эффективности минерального сырья по степени их значимости для геополимерного синтеза

Кроме того, обзор сырьевой минеральной базы, применяемой или потенциально пригодной для синтеза геополимеров, показал, что в качестве алюмосиликатов могут быть использованы компоненты различного генезиса: природные, техногенные и синтетические, в рамках которых, в свою очередь, можно выделить более узкие подгруппы алюмосиликатного сырья, учитывающие условия их получения:

для природных алюмосиликатов – метаморфические, осадочные и магматические (интрузивные и эффузивные) горные породы; для техногенных (отходы различных производств) – хемогенное (побочные продукты процессов обогащения ценных металлов), пирогенное (отходы топливной и металлургической промышленностей) и механогенное (хвосты обогащения); для синтетических – хемогенное (например, нанопорошки SiO_2 и Al_2O_3, синтезированные золь-гель методом), пирогенное (например, метакаолин).

В этом контексте следует упомянуть о концепции, предложенной профессором В.В. Строковой [272], в основе которой лежит представление о прямой связи между генетической принадлежностью или генезисом минерального сырья и его эксплуатационными свойствами в конечном строительном композите посредством представлений о типоморфизме (рисунок 2.7).

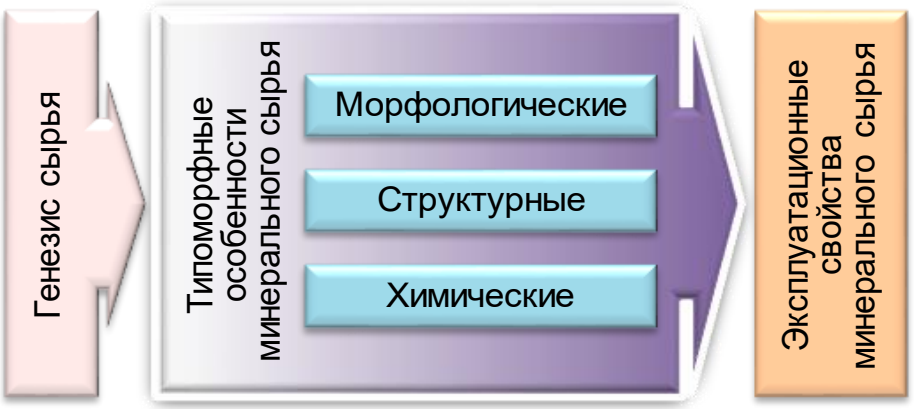


Рисунок 2.7 – Концепция типоморфизма минерального сырья в аспекте его эксплуатационных свойств согласно [272]

Таким образом, для оптимизации подбора алюмосиликатного сырья при получении геополимерных вяжущих систем целесообразно рассматривать оба фактора в комплексе: критерии эффективности (рисунок 2.6) и генетическую принадлежность алюмосиликатов.

На основании этого, была предпринята попытка установления зависимости генезиса алюмосиликатного сырья, потенциально пригодного для синтеза геополимерных систем (в соответствии с данными главы 1.2) и ключевыми критериями эффективности (рисунок 2.6) с целью выявления наиболее пригодных представителей с технологической и социально-экономической точек зрения для применения в производстве геополимеров и композитов на их основе (рисунок 2.8).

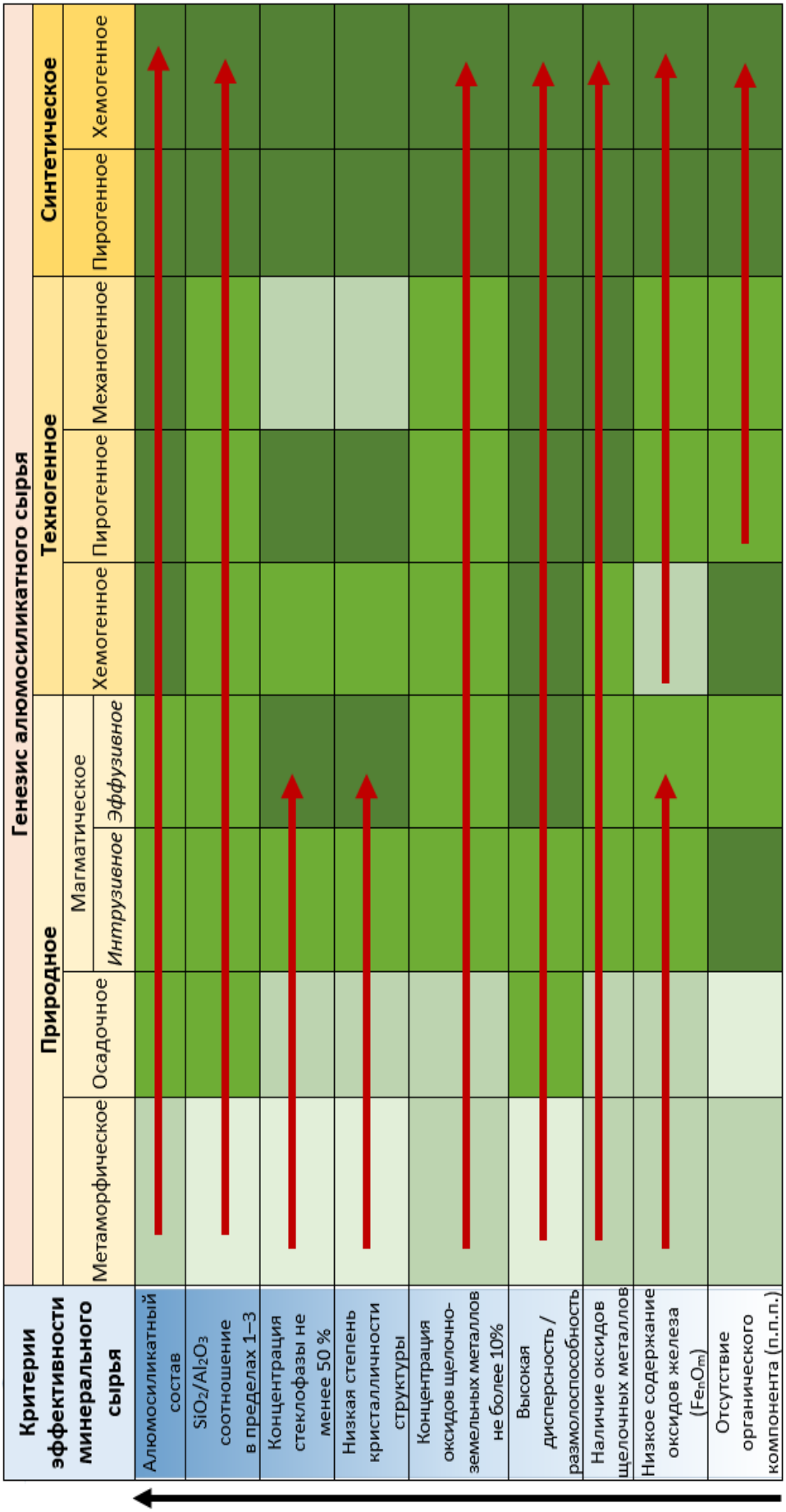


Рисунок 2.8 – Зависимость степени пригодности алюмосиликатного сырья от его генезиса и критериев эффективности для геополимерного синтеза

Анализируя степень пригодности алюмосиликатного сырья в зависимости от его генезиса, довольно отчетливо прослеживается тенденция к увеличению этого показателя от природных представителей, через техногенные к синтетическим, что актуально для всех приведенных критериев эффективности.

Наиболее высокая степень пригодности синтетических видов алюмосиликатного сырья с точки зрения критериев эффективности вполне логична и обусловлена направленным синтезом алюмосиликатных прекурсоров с заранее заданными характеристиками.

Второй по пригодности следует отметить группу алюмосиликатного сырья техногенного генезиса, среди которого подгруппа пирогенных представителей более выгодно отличается от хемогенных и механогенных в соответствии с критериями эффективности.

Природное сырье, согласно установленной зависимости, в целом, является наименее пригодным для геополимерного синтеза (для метаморфических и осадочных алюмосиликатов), кроме представителей магматического происхождения: в меньшей степени – для интрузивных и в большей – для эффузивных, которые по пригодности сопоставимы с пирогенными аналогами техногенного генезиса.

Таким образом, анализ закономерности, представленной на рисунке 2.8, показал, что по критериям эффективности синтетическое и техногенное сырье, а также природные эффузивные представители алюмосиликатных горных пород являются наиболее предпочтительными для геополимерного синтеза. Однако, с позиции технологичности и социально-экономических аспектов, синтезированное сырье, предусматривающее направленный синтез в лабораторных условиях и, следовательно, в ограниченных объемах, является крайне дорогостоящим и неэффективным в получении, поэтому не применимо для крупномасштабного производства строительных геополимерных материалов на его основе (по крайней мере, в качестве основного матричного компонента вяжущей системы). В связи с этим, для получения материалов на промышленном уровне следует делать акцент на техногенных (в большей степени) и природных (в меньшей степени) видах алюмосиликатов.

Кроме того, анализ двух закономерностей, отраженных на рисунках 2.6 и 2.8,

позволил установить, что наиболее значимые среди выделенных (рисунок 2.6) критериев эффективности минерального сырья: концентрация оксидов щелочноземельных металлов – не более 10 %; высокая дисперсность / размолоспособность; наличие оксидов щелочных металлов. Данные значимые критерии, находящиеся в хорошей корреляции со степенью его пригодности для геополимеризации с учетом генезиса, относятся к категории параметров, характеризующих фазово-размерную гетерогенность сырьевых компонентов.

Ранее исследования, ориентированные на установление взаимосвязи фазово-размерной гетерогенности (ФРГ) минерального сырья через призму его типоморфизма с особенностями процессов фазо- и структурообразования и формирования эксплуатационных характеристик в конечном консолидированном композите на примере вяжущих систем гидратационного и автоклавного твердения, проводились в БГТУ им. В.Г. Шухова под руководством профессора Строковой В.В. [273]. В работе Нелюбовой В.В. была установлена тесная взаимосвязь параметра ФРГ при синтезе модифицирующего минерального компонента, полученного из сырья различного генезиса путем различных механизмов механоактивации на особенности формирования структуры вяжущих системах автоклавного твердения [274].

Термин «фазово-размерная гетерогенность» или ФРГ был введен Жариковым В.А. [275], а также подробно описан и изучен учеными БГТУ им. В.Г. Шухова Жерновским И.В. и Строковой В.В. при интерпретации особенностей формирования новообразований и, как следствие, эксплуатационных характеристик (преимущественно, прочностных) при производстве композиционных вяжущих [276, 277] в аспекте технологии производства строительных материалов. Согласно мнению авторов, под фазовой гетерогенностью следует понимать ***«присутствие в полиминеральном сырье компонентов, принадлежащих к различным минеральным видам, а также наличие в мономинеральном различных полиморфных модификаций одного минерального вида»***. Под термином размерной гетерогенности принято понимать ***«различную степень кристалличности минеральных компонентов, которая количественно может быть охарактеризована в виде такого фундаментального параметра кристаллического состояния, как размер кристаллитов»***.

Таким образом, предложенная учеными формулировка ФРГ в части размерной гетерогенности оперирует только в пределах кристаллической структуры вещества, варьируя степенью их кристалличности в размерном диапазоне: от наноразмеров, характерных для скрытокристаллических систем, до микроразмеров, проявляющихся у высоко- или полнокристалличных формирований, т.е. в данном случае не охватываются образования с аморфной или стекловатой структурой, где вместо кристаллического фрагмента выступает иная форма структурообразующей или структурной единицы вещества, например, степень связности структурного фрагмента (см. главу 2.2).

В свою очередь, фазовая гетерогенность в концепции вышеупомянутой формулировки ФРГ, предполагает лишь различия в минеральном составе вещества, что также имеет место лишь в материалах с кристаллически оформленной структурой.

Однако, в соответствии с классическими представлениями о структурных особенностях аморфной (стекловатой) фазы, рассмотренных на примере силикатных стекол, а также структурообразующей роли SiO_2-кластеров в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO», на примере геополимерных вяжущих (см. главу 2.2), логично предположить, что принципы фазово-размерной гетерогенности минерального сырья как причинно-следственной связи с его генетически и типоморфно обусловленными характеристиками в составе композиционных материалов, в равной степени применимы и к минеральным системам с аморфной или преимущественно аморфизованной структурой. В связи с этим, существующая в таком виде формулировка и сама концепция ФРГ охватывает лишь ограниченный спектр минерального сырья, где ключевым критерием применимости является кристалличность структуры. С целью расширения сырьевого диапазона в аспекте применимости концепции ФРГ, и, как следствие, повышение степени унификации этого параметра в области минерального сырья, применяемая на сегодняшний день формулировка ФРГ может быть дополнена и сформулирована с учетом представлений о структурных особенностях в аморфных минеральных системах следующим образом.

Фазовая гетерогенность – это *присутствие в полиминеральном / **полифазном** сырье компонентов, принадлежащих к различным минеральным видам / **содер-***

***жащим разные фазы (кристаллическую и аморфную)**, а также наличие в моно-минеральном различных полиморфных модификаций одного минерального вида.*

Размерная гетерогенность – это *различная степень кристалличности вплоть **до аморфного состояния** минеральных компонентов, которая количественно может быть охарактеризована в виде такого фундаментального параметра: для кристаллического состояния – как размер кристаллитов; **для аморфного состояния – степень связности элементарных структурообразующих единиц.***

Резюмируя полученные закономерности, следует отметить, что в контексте системы «генезис алюмосиликатов – свойства сырья – эффективность синтеза геополимерных вяжущих», одним из определяющих критериев при оценке эффективности алюмосиликатного сырья как основы геополимерных вяжущих следует рассматривать параметры его фазово-размерной гетерогенности в аспекте эффективной реализации анализа системы «состав / структура (алюмосиликатное сырье) – физико-химические процессы активации (алюмосиликатное сырье / активатор / технологические параметры) – физико-химические процессы геополимеризации / консолидации (вяжущее / геополимерный камень / технологические параметры) – свойства (геополимерный камень / бетон)».

2.4 Обобщенные принципы управления процессами структурообразования геополимерных вяжущих и материалов на их основе на различных технологических этапах

Анализ литературных источников, посвященных геополимерам (главы 1.1–1.3), показал, что для их синтеза может использоваться широкое разнообразие сырьевых материалов: алюмосиликатных компонентов различного происхождения и с разными структурными особенностями; активирующих агентов разного химического состава; модифицирующих добавок и т.д. Кроме того, важно отметить, что довольно широко распространена практика применения многокомпонентных алюмосиликатных прекурсоров и комплексных активаторов в составе геополимер-

ных систем, что позволяет, таким образом, получать широкий спектр геополимерных композиций разной функциональной направленности, а также решать технологические, экологические и экономические вопросы строительной отрасли. При этом, важно учесть, что различия компонентного состава геополимерной смеси и потенциальное применение продукта на ее основе, предполагает различия в особенностях подготовки сырья и технологических параметрах синтеза. В то же время, столь широкое разнообразие вариаций по сырьевым компонентам в геополимерах, относительно слабая их изученность как класса щелочеактивированных материалов, а также отсутствие нормативной базы, позволяющей регулировать процесс синтеза и качество конечного геополимерного продукта с заданным функциональным назначением по универсальным индикаторам и критериям эффективности в значительной степени ограничивает расширение производственных масштабов внедрения технологий производства геополимеров.

2.4.1 Технологические аспекты получения геополимерных вяжущих

Литературный обзор в области существующих технологий геополимерного синтеза позволил выявить совокупность основных технологических факторов эффективного производства геополимеров и их взаимосвязь с эксплуатационными характеристиками конечного продукта на их основе (рисунок 2.9).

Согласно предложенной классификации (см. рисунок 2.9), факторы, влияющие на эффективность геополимерного синтеза и эксплуатационные характеристики получаемых геополимерных продуктов, могут быть классифицированы на внутренние, внешние и технологические.

Внутренние факторы, как правило, сформированы характеристиками геополимерных составляющих: алюмосиликатов, активаторов, добавок или модификаторов, воды и соотношения этих компонентов между собой в сырьевой смеси. При этом, среди ключевых параметров сырьевых материалов в литературе отмечаются следующие: для алюмосиликатов – природа происхождения, дисперсность и реакционная способность; для активаторов и модификаторов – тип и концентрация активирующего агента, модифицирующей добавки и т.д.

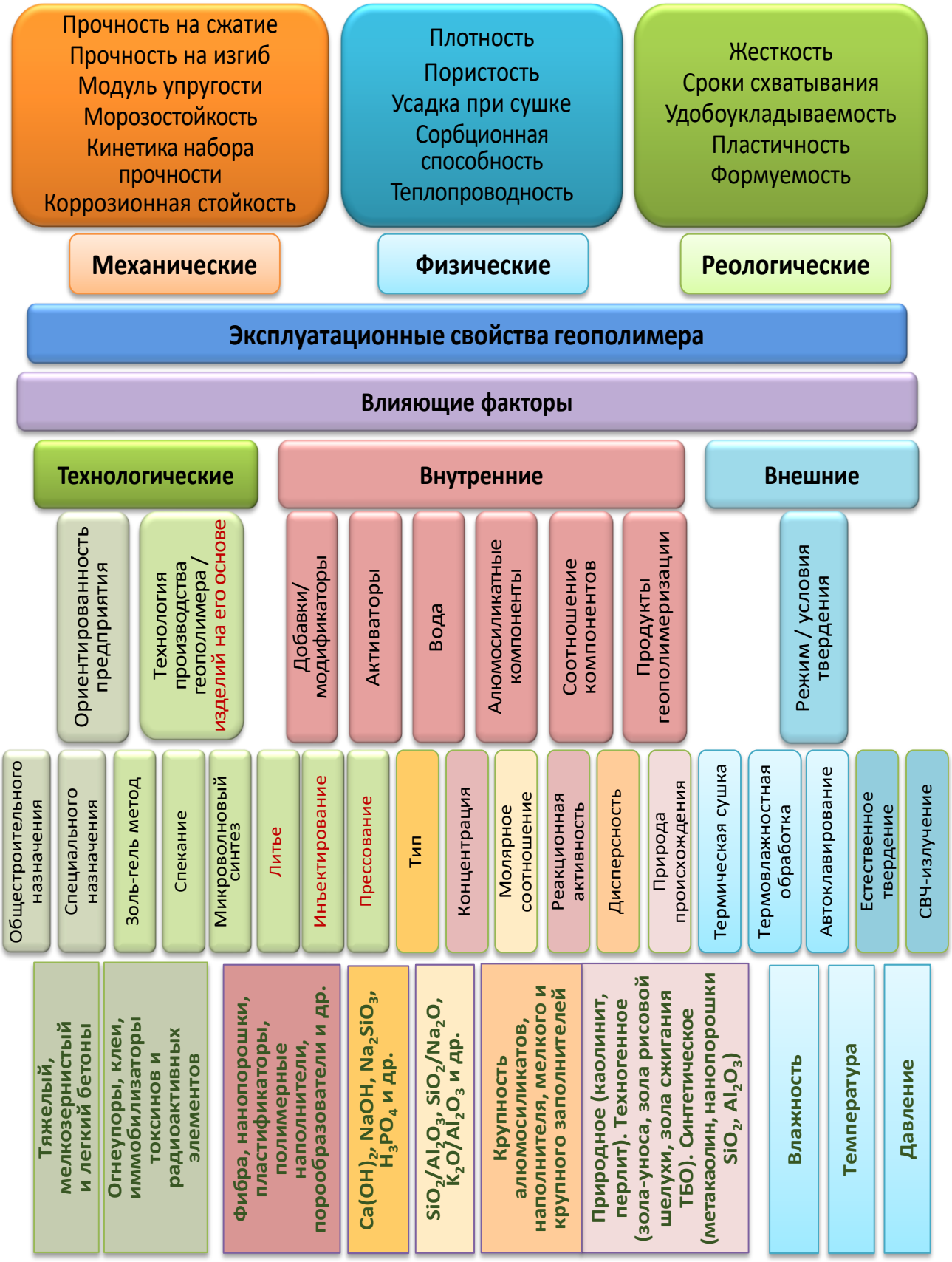


Рисунок 2.9 – Факторы, влияющие на эффективность геополимерного синтеза и эксплуатационных характеристики получаемых геополимеров

К ***внешним факторам*** следует отнести параметры окружающей среды, которые воздействуют на геополимерную систему извне и играют немаловажную роль в эффективности протекания геополимерного синтеза. Как правило, они определяются выбранным режимом/условиями твердения геополимера, например, естественное твердение, термическая сушка, термовлажностная обработка, автоклавирование, СВЧ-излучение и др. Среди наиболее распространённых в литературных источниках ключевых параметров окружающей среды могут быть выделены следующие: влажность, температура, давление и их комбинации.

Следует отметить, что, такой параметр как продукты геополимеризации – является комбинированным результатом *внутреннего фактора* – соотношения сырьевых компонентов и *внешнего фактора* – режим или условия твердения геополимерной системы.

Технологические факторы зачастую определяются на стадии производства конечного геополимерного материала и зависят от функционального назначения производимого изделия. В этой связи следует учитывать такие факторы как ориентированность предприятия-производителя – общестроительного или специального назначения, а также технология производства либо геополимерного материала (например, вяжущее), либо продукта или изделия из него (например, мелкозернистый бетон, стеновой блок, ячеистый бетон и т.д.).

Среди упоминаемых в литературе технологий производства наиболее распространенными являются: для синтеза геополимера – золь-гель метод, микроволновый синтез, спекание и др.; для производства геополимерных изделий – литье, инъектирование, прессование и др.

Далее, в этой главе в качестве примера приведены результаты исследований, подтверждающие значимость некоторых из вышеописанных факторов.

Молярное соотношение. Как уже отмечалось в главе 1.2, большое количество областей применения геополимеров в различных сферах, в том числе и строительной, как правило, обосновано возможностью использования широкого спектра алюмосиликатного сырья и активаторов, что предполагает значительное варьирование химического состава сырьевой смеси. В литературных источниках отмечено, что важную роль на те или иные свойства алюмосиликатного компонента, а также геополимерного продукта на его основе играет соотношение базовых оксидов: SiO_2

и Al_2O_3 (Si/Al соотношение) [278]. При этом, пригодными для геополимерного синтеза принято считать алюмосиликаты с Si/Al соотношением не ниже 1. Так, в зависимости от соотношения отмеченных окислов в составе активированной алюмосиликатной системы формируются характерные свойства (рисунок 2.10) и, как следствие, определяется область применения конечного геополимерного продукта. Например, в исследовании авторов [279, 280] было установлено, что компонентный состав алюмосиликатной системы, с Si/Al соотношением в пределах 3.2–3.7 обеспечивает показатели прочности геополимера более 170 МПа даже при твердении в условиях окружающей среды.



Рисунок 2.10 – Влияние соотношения оксидов SiO_2/Al_2O_3 (Si/Al) в составе геополимера на их эксплуатационные характеристики

Тип активатора. Активирующий агент является одной из основных составляющих геополимерной системы, и поэтому оказывает значительное влияние на реализацию геополимерного синтеза. Так, в работах др. [97, 281, 282] было изучено влияние разных типов активирующих агентов в виде водных растворов. Результаты

исследований показали, что активаторы NaOH, Na_2SiO_3 при использовании их в отдельности проявляют слабый активирующий эффект по отношению к алюмосиликатному компоненту в условиях твердения при температуре окружающей среды [283]. Однако, использование комбинации из этих активаторов при прочих равных условиях, позволяет значительно повысить как прочностные характеристики, так и кинетику упрочнения структуры.

Согласно данным [284], применение Na_2SO_4 в качестве активирующего агента позволяет получать высокопрочные геополимеры независимо от температуры воздействия.

Соотношение «алюмосиликатный компонент / активатор». Зачастую эффективность геополимерного синтеза реализуется в комплексе, с учетом подбора дуальной системы «алюмосиликатный компонент – активатор». С учетом широкого разнообразия комбинаций геополимера в этой системе, важно понимать, что нет универсального активирующего агента, одинаково эффективно работающего в связке с алюмосиликатом, где также необходимо учитывать и условия твердения геополимерной системы. Основными критериями правильно подобранного активатора служат: высокая скорость растворения алюмосиликатной твердой фазы и активно протекающие процессы геополимеризации и формирование структурного каркаса, что проявляется в высоких показателях ранней прочности [285, 286].

Так, в работе [287] было установлено, что при использовании метакаолина в качестве алюмосиликатного компонента в составе геополимерного мелкозернистого бетона наиболее эффективным щелочным активирующим агентом является смесь «NaOH– Na_2SiO_3» в соотношении 1:2, что, по мнению авторов, обеспечивает наиболее высокую степень размерно-атомной совместимости составляющих элементарных единиц щелочеалюмосиликатной субстанции.

В технологии получения геополимеров наиболее часто используются щелочные активаторы. В первую очередь, по мнению [288–290] это связано с тем, что высокая щелочность может является благоприятной средой для активации (растворения) алюмосиликатного материала, и формирования прочного геополимерного каркаса на ранних сроках твердения. Однако, стоит учитывать, что чрезмерная реакционная способность геополимерной системы может вызвать быстрое схватывание ее, что не всегда является желаемым результатом [291].

Концентрация активатора. Помимо типа активирующего агента также немаловажно учитывать и его концентрацию в составе геополимера, которая представлена в литературных источниках, как правило, в виде молярности в водном растворе. В работе [292] рассмотрено влияние использования щелочного активатора NaOH с различной молярностью водного раствора: 6, 10 и 14 М, на характеристики компрессионной прочности геополимерного материала. Установлено, что увеличение молярной концентрации щелочного раствора способствует увеличению прочности на сжатие геополимерного камня. При этом, в исследованиях Vasconcelos E. и др. [293] было выявлено, что дальнейшее повышение концентрации щелочного раствора выше 14 М негативно отражается на прочности.

Соотношение «вяжущее – заполнитель». Следует отметить, что этот параметр является универсальным (классическим) и распространен для разных видов строительных материалов и композитов. В исследовании [293] было рассмотрено влияние различных соотношений заполнителя и вяжущего: 0.3; 0,6 и 0,9 в геополимерной смеси на формирование прочности на сжатие получаемого геополимера. Результаты показали, что увеличение прочностного показателя прямо пропорционально увеличению соотношения заполнителя к вяжущему. Однако, как правило, характер зависимости этого параметра и степень его влияния могут отличаться для каждой конкретной композитной системы.

Водотвердое отношение (В/Т). Водотвердое отношение в геополимерных системах, также, как и для любых других видов материалов, является объектом исследований. В работе [294], было выявлено, что слишком низкое или слишком высокое значения соотношения твердой и жидкой фаз в твердеющей геополимерной системе одинаково неблагоприятно сказывается на протекании процессов геополимеризации. Это может быть вызвано целым рядом причин, например, при низком водотвердом отношении – низкая степень гомогенизации компонентов сырьевой смеси, слабая диффузия диссоциированных ионов и т.д.; при высоком водотвердом отношении – это слабая агрессивная среда, инициирующая активацию алюмосиликата, низкая вероятность контакта диссоциатов в высоко разбавленной реакционной среде и т.д. При этом, предельные значения В/Т могут варьироваться в зависимости от компонентного состава сырьевой смеси и условий синтеза. Поэтому

подбор В/Т соотношения геополимерной системы должен осуществляться индивидуально.

Наличие и вид добавки / модификатора. Существующий на сегодня опыт получения геополимеров показал, что щелочеактивированные геополимерные материалы наравне с неоспоримыми преимуществами (см. главу 1.1), также имеют существенные недостатки, например, такие как высокая хрупкость, низкая ударная вязкость, слишком быстрые или слишком медлительные сроки схватывания и др.

Для устранения этих недостатков или снижения их значимости на качество геополимерного продукта на практике находят широкое применения методы модификации сырьевой смеси путем использования разнофункциональных добавок и модификаторов[1].

Так, для снижения хрупкости геополимеров, активно используются армирующие компоненты (наполнители) волокнистой морфологии в виде фибры органического и неорганического происхождения: полипропиленовые волокна, волокна поливинилового спирта [295, 296], базальтовое волокно [297], стальная фибра [298], стекловолокно [174], углеродное волокно [299] и др.

Al-mashhadani, M.M. и др. в своем исследовании [300] выявили, что геополимерная матица, армированная стальной и ПВС-фиброй имеют прочность на изгиб выше на 31,45 % и 39,84 %, соответственно, по сравнению с неармированным аналогом.

Тип волокна также влияет на эффективность упрочнения. Так, хрупкое волокно, такое как базальтовое, используемое в качестве армирующего компонента, не способно противостоять хрупкому разрушению геополимерного каркаса [301].

Упрочнение геополимера органическими полимерами, в некоторых случаях предусматривает химический механизм взаимодействия с матрицей геополимера, что приводит к образованию совместных продуктов реакции, формирующих органо-неорганическую или, иначе говоря, гибридную пространственную структуру, которая обеспечивает более высокие показатели прочности конечного композита,

[1] Часть исследований по данной проблематике отражены в работе: *Кожухова, Н.И.* Влияние условий твердения на характеристики щелочеактивированных вяжущих с цитрогипсом / Н.И. Кожухова, И.М. Шураков, Н.И. Алфимова, И.В. Жерновская, А.И. Буковцова, А.А. Титенко // Строительные материалы и изделия. – 2021. – Т. 4(5). – С. 24–34. DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-5-24-34.

а также способна заполнять и, тем самым, «сшивать» имеющиеся дефекты (например, трещины), что препятствует дальнейшему их развитию и, как следствие, обеспечивает дополнительный эффект упрочнения геополимерного материала [302].

Исследованиями [303, 304] выявлено, что добавление некоторых видов неорганических или модифицированных волокон (волластонит, тремолит, базальт) в состав геополимера позволяет не только улучшить механические свойства, но и повысить их устойчивость к агрессивному воздействию сульфатов и хлоридов.

Эффективно регулировать и контролировать процесс консолидации геополимера могут замедлители или ускорители [305–308]. В качестве ускорителей и замедлителей в геополимерных материалах используют следующие: соли или кислоты на основе фосфатов и боратов, сахарозу, органические кислоты, такие как цитрат яблочной кислоты, оксиды металлов и т.д.

В работах [309, 310] экспериментально установлено, что применение Ca-содержащих добавок типа полуводного гипса и CaCl может генерировать дополнительную теплоту, интенсифицирующую процесс растворения алюмосиликатного сырья в реакционной среде и ускоряя, таких образом, процессы схватывания и твердения вяжущей системы.

В работе Ekinci E. и др. [311] установлено, что морозостойкость геополимеров может быть повышена за счет введения добавки нанокремнезема.

Температура и влажность. Ранее проведенными исследованиями [312–314] установлено, что воздействие повышенной температуры в процессе твердения геополимерной пасты способно активировать химические процессы геополимерного синтеза: растворение твердофазного компонента в реакционной среде, образование геополимерного геля, «сшивка» элементарных единиц в единую структуру и др.

Однако, по данным [315] чрезмерно высокая температура может привести к слишком интенсивному испарению влаги из системы, что инициирует усадочные напряжения и в последующем, образование дефектов в виде нежелательных пор и трещин, которые негативным образом сказываются на прочности конечного продукта. Поэтому, в случае повышенных температур для предотвращения быстрого

влагоудаления, иногда прибегают к отвердеванию системы при повышенной влажности.

В то же время, следует отметить, что в некоторых геополимерных пастах повышенная влажность ингибирует процесс взаимодействия частиц алюмосиликатного компонента и активатора, что инициирует формирование слабого каркаса, а также увеличивает сроки схватывания вяжущей системы [316, 317].

Установлена возможность регулирования теплопроводности в ячеистых геополимерах за счет направленного формирования пористости температурным воздействием на твердеющую ячеистую массу [318, 319]. Повышение температуры отверждения может ускорить кинетику щелочной активации и способствовать образованию гелеобразных продуктов, что приводит к снижению содержания макропор и увеличению количества микропор в твердеющей системе. При этом, в сочетании с добавкой микрокремнезема, воздействие повышенной температуры позволяет осуществить более равномерное поровое распределение и снизить количество сообщающихся пор, приводящих к повышению показателя теплопроводности [320] .

Несмотря на то, что на основании некоторых научных данных [321, 322] благоприятными условиями синтеза геополимера является естественное атермальное (амбиентное) твердение, в литературе встречаются следующие наиболее распространённые методы или режимы твердения, применяемые для геополимерного синтеза: *термическая сушка, термовлажностная обработка, автоклавирование, СВЧ-излучение и пропаривание,* которые в зависимости от компонентного состава сырьевой смеси являются более эффективными по сравнению с классическим (амбиентным) методом [323].

В исследовании Aydın A. и др. [324] было установлено, что *автоклавное отверждение* является более предпочтительным методом для геополимерной системы с низкой долей щелочного активатора (до 2 %) и высоким SiO_2/Na_2O соотношением. Однако, с точки зрения трещинообразования и прочностных показателей, автоклавирование демонстрирует свою неэффективность.

Как уже упоминалось выше, среди существующих на сегодняшний день технологий синтеза геополимеров в литературе наиболее часто встречаются: золь-гель

метод, микроволновый синтез и спекание.

В работе [325] рассмотрен вариант *золь-гель синтеза* геополимера на основе красного шлама в качестве алюмосиликатного компонента. Механизм синтеза в этом случае заключается в смешении красного шлама с комплексом щелочных активаторов в водной среде, где в результате химического взаимодействия образуется коллоидный раствор. Далее, при удалении большей части воды коллоидный раствор переходит в суспензию, а затем, путем высушивания при 100 °С и атмосферном давлении – в непрозрачную, плотную гелеобразную систему. Дальнейшая термообработка при более высокой температуре (> 400 °С) вызывает образование пористых твердых сыпучих продуктов реакции. Преимуществом этого метода синтеза является то, что благодаря быстрой термообработке при атмосферном давлении формируются бездефектные монолитные структуры требуемого химического состава.

Также *микроволновый синтез* в последнее время становится все более популярным в технологии геополимерного синтеза. Опыт, ранее проведенных исследований показывает, что геополимер, отвержденный под действием *СВЧ-излучения*, позволяет обеспечить более высокие значения прочности геополимерного камня за более короткое время [326].

Авторами Duxson P., Provis J.L. [68] предложен способ получения геополимера методом *спекания* из двухкомпонентной системы: алюмосиликата и щелочного активатора без участи водной среды. Синтез геополимера этим методом предусматривает получение стеклообразной субстанции путем спекания во вращающейся печи (по аналогии с синтезом клинкера) рационально подобранной щелочеалюмосиликатной сырьевой смеси. В результате, образуется спеченная стеклообразная твердая субстанция, которая функционирует по аналогии с классическим клинкером. Однако данный вид технологии нельзя отнести к атермальным технологиям (в контексте строительного материаловедения под атермальной технологией следует понимать технологию, не предусматривающих какого-либо внешнего температурного воздействия на синтезируемый материал), перспективным с позиций реализации «зеленых» технологий, обеспечивающих снижение углеродного следа.

Что касается технологий производства материалов и изделий на основе геополимера, то применяются распространенные в бетонной отрасли методы, среди которых: *литье, прессование* и *инъектирование*, в зависимости от назначения конечного продукта или изделия.

Таким образом, анализ показал, что степень эффективности получения геополимерных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами является результатом оптимального сочетания между собой широко перечня различных параметров. Однако, при довольно большом опыте в вопросах технологии геополимеров ярко выражено отсутствие единой концепции взаимосвязи в системе «сырье – условия синтеза – технологические параметры – качество/свойства конечного продукта». Это ограничивает возможность формирования более глубокого понимания процессов геополимерного синтеза, и, как результат, осуществления регулирования качества/характеристик получаемого продукта, а также решения технологических задач, возникающих на любой стадии в технологии производства и дальнейшей эксплуатации геополимерных материалов.

2.4.2 Обоснование экономической и экологической целесообразности производства геополимеров

Следует отметить, что эффективность и целесообразность практического применения того или иного композита в условиях современных требований, предъявляемых к качеству строительных материалов, определяется тремя основными составляющими:

– конкурентоспособность эксплуатационных характеристик;

– экологичность сырья, технологических процессов и готовых изделий, а также использование подходов, направленных на снижение экологического давления (утилизация отходов, безотходное производство, «зеленые» технологии и др.);

– экономичность: доступнее дешевое и возобновляемое сырье, низкая энергоемкость синтеза, простота технологического процесса производства, длительные сроки эксплуатации конечного продукта и др.

Обзорный анализ, представленный в главах 1.1, 1.2, 1.4 и 2.4.1, посвященный

геополимерам, особенностям синтеза и получения материалов на их основе, показал, что бóльшая часть научных исследований рассматривает преимущества и недостатки геополимерных материалов с точки зрения физико-механических характеристик и их поведения в процессе эксплуатации по сравнению с существующими аналогами, как правило, на основе портландцемента. При этом, вопросам экологичности и экономической эффективности внимания практически не уделяется.

В связи с этим на данном этапе исследований был проведен анализ экологической и экономической эффективности производства геополимерных вяжущих/материалов по сравнению с портландцементными аналогами (таблица 2.1), для которых, на основании ряда литературных данных [327, 328], геополимеры рассматриваются в качестве серьёзной альтернативы.

Произведенный сравнительный анализ технологических параметров синтеза геополимерного вяжущего и портландцемента (таблица 2.1) показал, что с точки зрения экономичности геополимер и портландцемент являются равноценными (если не учитывать тот факт, что для производства геополимеров может использоваться гораздо более широкий спектр более доступного и дешевого сырья, по сравнению с портландцементом). Если рассматривать 2 преимущества для геополимера против 1 для ПЦ, то с позиции экологичности, синтез геополимеров значительно выигрывает против синтеза ПЦ (8 преимуществ – для геополимера против 3 преимуществ – для ПЦ, таблица 2.1).

При этом, обзор литературных исследований, произведенный в главе 1, продемонстрировал, что по своим эксплуатационным свойствам и широкому спектру условий эксплуатации (в том числе и экстремальных) геополимеры в полной мере могут конкурировать с портландцементными аналогами, а в некоторых случаях, в значительной степени их превосходят (например, термостойкость, кислотостойкость и др.)

Таким образом, проведенный анализ позволяет говорить о целесообразности исследования, а также дальнейшего производства, и практического применения геополимерных вяжущих и материалов с позиции трех вышеописанных критериев качества, предъявляемых к современным строительным материалам.

Таблица 2.1 – Экономико-экологические преимущества производства геополимерных вяжущих по сравнению с портландцементом

Вид вяжущего	Сырье								Технология синтеза вяжущего						
	Генезис сырья			Обработка сырья			Активация сырья		Температурно-влажностные условия				Побочные продукты		
	Природное	Техногенное	Синтетическое	Обжиг	Дробление	Помол	Вода	Щелочной компонент	ТВО	Термическая сушка	Нормальное твердение*	Воздушно-сухое твердение**	CO_2	Вода	Отсутствуют
ПЦ	+	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+	–	+	–	–
Геополимер	+	+	+	–	–	–	+	+	–	+	+	+	–	+	+

*температура 20 ± 2°С, влажность 95–98 %;

** температура 20 ± 2°С, влажность до 75 %

Экономично

Экологично

2.4.3 Технологические процессы производства геополимеров

Несмотря на выше обоснованную эффективность производства геополимеров, на сегодняшний день опыт промышленного композитов и изделий на их основе весьма невелик, что объективно обусловлено двумя ключевыми факторами:

– недостаточно глубокая изученность процессов фазо- и структурообразования в геополимерной системе в связи с широким разнообразием сырьевых материалов и особенностями/условиями их эффективного взаимодействия;

– отсутствие общепринятых правил и нормативных документов, регламентирующих требования к сырью и технологическим параметрам производства как геоплимерного вяжущего, так и изделий с заданной структурой и свойствами.

В связи с этим, подбор и рационализация технологических процессов производства геополимеров, в значительной степени, осуществляется опытно-экспериментальным путем. Тем не менее, уже существующий на сегодняшний день пласт знаний по вопросам технологии геополимерного синтеза позволяет выделить основные технологические стадии получения геополимерных изделий.

Как уже было отмечено (см. главу 1.4), в настоящее время наибольший интерес среди ученых и производственников в сфере строительного материаловедения и строительства вызывают геополимерные композиты общестроительного назначения с плотной и ячеистой структурой. Однако, независимо от особенностей конечного геополимерного изделия, в технологии производства можно выделить четыре основные этапа, которые, в целом, являются общими для любого технологического процесса: подготовка сырья, приготовление сырьевой смеси, твердение отформованного изделия, расформовка готового изделия. Однако, если основные технологические переделы являются универсальными и используются для разных производственных технологий строительных материалов, то основные параметры, отвечающие за эффективность синтеза и которые необходимо контролировать на каждом выделенном этапе – индивидуальны и формируются в зависимости от типа вяжущей системы и назначения конечного изделия.

Так, в результате анализа данных литературы (см. главу 2.4.1), в рамках исследования сформирован перечень базовых контролируемых параметров на каждом технологическом этапе производства геополимерных продуктов (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Контролируемые параметры на разных технологических стадиях производства геополимерных материалов

Подготовка сырья. На этом этапе, как правило, осуществляется подбор сырьевых компонентов и оценка их качества в зависимости от требуемых характеристик конечного композита. В первую очередь производится анализ соответствия алюмосиликатной составляющей, которая может представлять собой либо одно вещество, либо многокомпонентную смесь из алюмосиликатов, а также силикатов + алюминатов. В качестве контролируемых параметров, в соответствии с предложенными критериями эффективности (см. главу 2.3, рисунок 2.6) используются фазово-минеральный состав и дисперсность применяемых алюмосиликатов. В данном случае фазово-минеральный состав предполагает содержание в составе алюмосиликатного вещества определенных минералов и их соотношения, а также наличие и контракцию стеклофазы алюмосиликатного состава.

Обеспечение данного параметра реализуется двумя способами: либо путем подбора соответствующего алюмосиликатного вещества, либо путем подбора и комбинации нескольких компонентов, из которых конечная алюмосиликатная композиция обеспечивает требуемый фазово-минеральный состав.

Не менее значимым параметром контроля алюмосиликата, а также минеральных добавок и модификаторов, составляющих алюмосиликатную матрицу геополимера, следует отметить дисперсность. Как правило, наиболее приемлемое состояние алюмосиликата для геополимерного синтеза (впрочем, как и для любой вяжущей системы) – это тонкодисперсная порошкообразная субстанция, которая способна легко образовывать гомогенную суспензию в реакционной среде с дальнейшим активным протеканием химических процессов.

Значительная доля алюмосиликатов представляет собой либо крупно размерные куски горных пород в виде щебня, либо песок разных фракций (для природного сырья), а также шихты в виде кусковых или грубодисперсных сыпучих смесей (для техногенного сырья). Исходное алюмосиликатное сырье в тонкодисперсном состоянии встречается гораздо реже. Поэтому на этапе подготовки сырья исходные алюмосиликатные материалы при необходимости доводятся до требуемой дисперсности путем дробления и помола.

Следующим значимым компонентом, является щелочной агент, для которого на данном этапе контролируется такой параметр как активность щелочного агента по отношению к используемому алюмосиликату.

Многообразие активирующих агентов, пригодных для геополимерного синтеза, описанных в главе 1.2, обосновано широким спектром потенциального алюмосиликатного сырья. Это подтверждает тот факт, что весь перечень активаторов не является универсальным для любого алюмосиликатного материала. Его эффективность в процессе геополимеризации в значительной степени зависит от генетических характеристик алюмосиликатной составляющей и может колебаться от весьма высокого значения до нулевого (не происходит растворения и дальнейшего формирования вяжущих свойств у системы). Как правило, активность щелочного агента по отношению к алюмосиликату определяется как показатель прочности затвердевшего геополимерного камня или раствора (по аналогии с методом определения активности портландцемента).

Перечень вышеперечисленных параметров используется в случае производства геополимерного вяжущего. Однако, при производстве материалов и изделий на основе геополимеров, количество составляющих компонентов увеличивается и, как следствие, перечень контролируемых параметров также возрастает. Так, при

производстве геополимерных материалов с плотной структурой (например, мелкозернистых и тяжёлых бетонов) одним из важных контролируемых параметров следует отметить физико-механические свойства заполнителей, такие как прочность, плотность и пористость и др.

При производстве геополимеров с ячеистой структурой виде газо- и пенобетона важно контролировать тип порообразующего агента. Важность подбора порообразователя обоснована тем, что среда, в которой протекают процессы геополимеризации, является высокощелочной и, как следствие, агрессивной. Так, например, применение алюминиевой пудры/пасты для поризации геополимерной смеси следует осуществлять с большой осторожностью, т.к. из-за высокой щелочности реакционной среды имеет место взрывной характер порообразования за короткий промежуток времени, в результате чего формируется нарушенная ячеистая структура с рваными неравномерными порами и, как результат, низкие эксплуатационные характеристики ячеистого геополимерного композита.

Приготовление сырьевой смеси. На этом этапе технологического процесса контролируемые параметры также следует разделить и отнести к следующим стадиям этого этапа:

– приготовление вяжущей геополимерной суспензии: SiO_2/Al_2O_3 соотношение, Me(Na, K, Ca и др.)O/Al_2O_3 соотношение; концентрация минеральной добавки/модификатора; концентрация щелочного раствора; В/Т соотношение;

– приготовление растворной смеси (для плотных и легковесных бетонов) / поризованной массы (для газо- и пенобетонов): «вяжущее/заполнитель» соотношение; концентрация порообразователя.

Параметры Si/Al соотношение и Me(Na, K, Ca и др.)O/Al соотношение, контролируемые на стадии приготовления вяжущей геополимерной суспензии, частично используются на стадии подготовки сырья при подборе алюмосиликатной составляющей. В то же время, на этом технологическом этапе контроль вышеупомянутых параметров, а также концентрации минеральной добавки/модификатора осуществляется в результате подбора и корректировки состава геополимерной суспензии «алюмосиликат – щелочной активатор – вода». Следует отметить, что эти два параметра являются ключевыми при получении геополимерной суспензии, поскольку они ответственны за формирование стехиометрии тех или иных фазово-

минеральных образований, синтезируемых в процессе геополимеризации. Как правило, чрезмерно высокое содержащие щелочного компонента в суспензии формирует избыток катионов щелочных металлов, которые, находясь в свободной (несвязанной с анионами) форме, способны образовывать слабые водорастворимые образования (типа троны $Na_3[CO_3][HCO_3]\cdot 2H_2O$), вступая в химическое взаимодействие с диоксидом углерода CO_2 из воздуха и водой (так называемая реакция карбонизации). Это приводит к ингибированию геополимеризационных процессов и снижению эффективности правильного фазо- и структурообразования. Как результат, образующиеся геополимерные продукты не только характеризуются пониженными прочностными и иными эксплуатационными характеристиками, но также для них свойственен высокий риск формирования продуктов выщелачивания на поверхности геополимерных изделий в процессе их эксплуатации.

В то же время, недостаточное количество щелочи с одной стороны, может являться причиной слабой щелочности реакционной среды, pH-показатель которой недостаточно высок для инициации процесса растворения алюмосиликатной составляющей и дальнейшего протекания реакций геополимеризации; с другой стороны, нехватка щелочных катионов приводит, в результате, к избытку Si и Al анионов и, как следствие, наличию в геополимерной системе непрореагировавших частиц алюмосиликата. Таким образом, в обоих крайностях (избыток либо катионов, либо анионов) ведет к снижению эффективности реализации геополимеризационного механизма в твердеющей системе и, следовательно, к снижению/ухудшению эксплуатационных свойств конечного геополимерного продукта.

На этой же стадии (приготовления вяжущей суспензии) следует контролировать такие взаимосвязанные между собой параметры как водотвердое (В/Т) отношение, а также концентрация щелочного раствора. Оба эти параметра определяют долю щелочных катионов в реакционной среде и, как следствие, ее щелочность, определяемую pH-показателем.

Кроме того, основываясь на механизме геополимеризационного синтеза, на начальных этапах формирования структурного каркаса вода не принимает участие синтезе в качестве структурообразующего компонента, а выступает лишь в качестве диффузионной (распределение диссоциированных сырьевых компонентов в объеме вяжущей системы) и, затем, реакционной (взаимодействие составляющих

компонентов между собой) среды. В связи с этим чрезмерное количество воды в геополимерной суспензии на стадии приготовления сырьевой смеси будет выступать как ингибирующий фактор, замедляющий геополимеризационный синтез. Однако, слишком низкая концентрация воды как диффузионный среды может привести к ухудшению диффузионного процесса составляющих элементов системы за счет снижения их мобильности в слишком плотной среде, что также может являться причиной замедленной геополимерищзации даже в условиях достаточной щелочности среды.

На стадии приготовления растворной геополимерной смеси можно выделить два основных контролируемых параметра: «вяжущее/заполнитель» соотношение, обычно применяемое при производстве геополимербетонов с плотной структурой или легковесных бетонов на легких заполнителях; и концентрация порообразователя, контролируемая при получении бетонов с химически сформированной ячеистой структурой (газо- и пенобетоны).

Следует отметить, что такой контролируемый параметр как последовательность введения компонентов актуален на обеих стадиях: при приготовлении вяжущей суспензии, и приготовлении бетонной смеси. Одним из ярких примеров, подтверждающих важность соблюдения этого параметра, можно выделить введение щелочного компонента в геополимерную суспензию в виде водного раствора. Основываясь на литературных данных [329, 330], это наиболее распространённый способ введения щелочи в геополимерную систему, который обоснован тем, что в объеме растворителя (воды) щелочь значительно быстрее переходит в коллоидное состояние, диссоциируя до катионов, что обеспечивает равномерное распределение щелочи в реакционной среде, по сравнению с введением щелочного компонента непосредственно в твердофазную алюмосиликатную систему с последующим затворением ее водой. В последнем случае степень равномерности распределения щелочи по всему объему вяжущей системы будет значительно ниже, что будет способствовать неэффективному протеканию геополимерного процесса.

Твердение. На этом технологическом этапе получения геополимерных композитов важными параметрами, требующими контроля, следует отметить длитель-

ность и условия твердения, обеспечивающие наиболее эффективное и полное протекание всех структурообразующих процессов в системе.

Согласно литературным данным, превалирующая доля примеров геополимерного синтеза предусматривает стадию предварительной выдержки свежеотформованной сырьевой смеси в естественных атермальных условиях: при температуре 23±3 °С и относительной влажности 30–50 %. Эта стадия предусмотрена для обеспечения наиболее полного протекания процессов растворения и последующей диссоциации всех компонентов системы до элементарных образований, которые в последующем выступают в качестве структурных единиц при формировании геополимерного каркаса.

Длительность предварительной выдержки смеси в среднем, колеблется от 3 до 24 часов и зависит от реакционной способности алюмосиликатных компонентов в сформированной щелочной среде.

После стадии предварительной выдержки заформованная геополимерная смесь, как правило, подвергается основному этапу твердения, на котором реализуется именно формирование прочного геополимерного каркаса. На этой стадии важными контролируемыми параметрами являются такие условия среды как температура, влажность и давление. Кроме того, этот этап также должен быть регламентирован по длительности. Причем, отмеченные параметры в рамках этого этапа могут изменяться. Например, в течение 12-ти часового периода структурообразования геополимерной массы/растворной смеси в условиях термической сушки (относительная влажность в этом случае минимальна или равна нулю) твердение может осуществляться по следующему режиму: подъем температуры от 25 до 70 °С в течение 3 часов → изотермическая выдержка при температуре 70 °С в течение 6 часов → снижение температуры от 70 до 25 °С в течение 3 часов.

Такие контролируемые параметры как температура и длительность на этапе твердения системы в значительной степени зависят от реакционной способности алюмосиликатного компонента. Чем более активный алюмосиликат в среде выбранного щелочного активатора, тем быстрее и более полно будет проходить его растворение и диссоциация до состояния щелочеалюмосиликатного геля и тем быстрее и качественнее будут протекать структурообразующие геополимерные процессы.

Также температура в значительной степени связана с исходным водотвердым

отношением сырьевой смеси. Так, чем выше содержание воды в сырьевой смеси, тем более интенсивно будет происходить ее удаление из объема при более высоких температурах, что обеспечивает определённую долю риска в возможности нарушения целостности формирующейся структуры геополимера. При этом следует различать влажность сырьевой смеси, контролируемой на стадии ее приготовления, и влажность среды, в которой протекают структурообразования на этапе твердения.

Как уже было отмечено, на начальных этапах структурообразования вода не участвует в формировании геополимерного каркаса, поэтому на этапе твердения (когда щелочеалюмосиликатный гель уже сформирован), количество влаги в системе должно снижаться и поддерживаться на минимально возможном уровне. Такие условия, как правило, обеспечиваются при использовании термической сушки.

В случае, если влажность среды структурообразования будет поддерживаться на высоком уровне (например, в условиях термовлажностной обработки или в камере нормального твердения), удаление влаги из системы будет существенно замедлено или не будет происходить вовсе, в результате чего геополимерная смесь не будет твердеть независимо от температуры воздействия.

Относительно такого контролируемого параметра как давление, с учетом существующего на сегодняшний день разнообразия компонентных комбинаций «алюмосиликат – щелочной активатор» в составе геополимерных материалов, следует отметить, что в научной литературе имеют место быть примеры наиболее эффективного структурообразования для некоторых геополимерных композиций в гидротермальных условиях или условиях автоклавирования, где предусмотрены повышенные значения давления [331, 332]. Однако, для большинства случаев в технологии геополимерного синтеза используется нормальное атмосферное давление.

Важно понимать, что отмеченные параметры контроля на стадии твердения необходимо учитывать в комплексе, что позволяет обеспечивать наиболее высокую эффективность процесса структурообразования.

Расформовка. На этом заключительном технологическом этапе получают готовое затвердевшее конечное изделие, для которого осуществляется контроль выходных параметров, относящиеся к нерегулируемым на этом этапе, и являются результатом эффективности контролируемых параметров на трех предыдущих этапах. Как правило, на этой стадии контролируют такие параметры, характеризующие качество конечного продукта как прочностные показатели, компактность структуры

(для материалов с плотной структурой), а также качество поровой структуры – для материалов с ячеистой структурой (пористость, прочность межпортовой перегородки и т.д.).

Важно отметить, что перечень выше приведенных контролируемых параметров синтеза геополимеров на каждой из стадий технологического процесса является результатом существующего на сегодняшний день имеющегося объема научных исследований в области геополимеров, а также опыта промышленного производства и практического применения.

Таким образом, на основании существующих представлений об особенностях получения геополимеров с точки зрения генетических характеристик сырьевых компонентов, специфики протекания химических процессов; механизмов структуро- и фазообразования в системе «алюмосиликатный компонент – щелочной активатор», с учетом возможности использования модифицирующих агентов; принципов взаимодействия компонентов в системе «генетические свойства сырья – условия структурообразования – свойства конечного геополимерного композита» предложена концепция комплексного формирования структуры и свойств геополимерных материалов, заключающаяся в использовании обобщенных принципов управления структурообразованием геополимерной системы, основанных на последовательном решении локальных задач на каждом этапе технологического цикла путем подбора и применения совокупности контролируемых параметров в зависимости от структурных особенностей и практического назначения конечного геополимерного продукта (рисунок 2.12). Выбор алюмосиликатного сырья и оценку его потенциальной эффективности необходимо осуществлять через призму фазово-размерной гетерогенности как интегрального параметра совокупности предложенных критериев эффективности, которые, в свою очередь, определяются генетически-обусловленными характеристиками сырьевых компонентов в комплексе с технологическими особенностями их подготовки для использования в технологии геополимерного синтеза. Это позволит существенно повысить степень вовлечения энергетического потенциала алюмосиликатной составляющей, как основы геополимерной системы, в процесс структурообразования и, как следствие, качество конечного геополимерного материала. Это и явилось ***научной гипотезой*** данной работы.

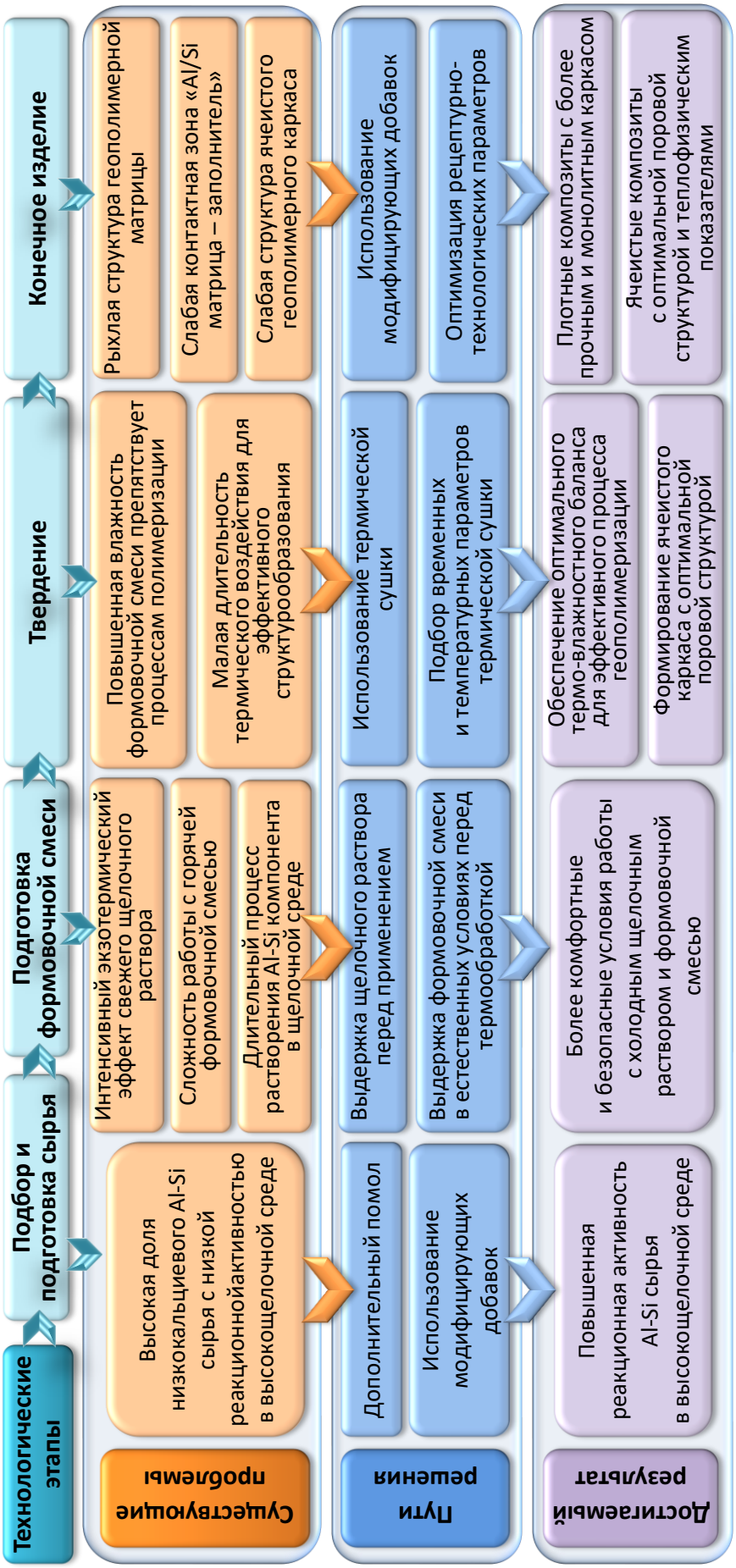


Рисунок 2.12 – Проблемы и способы повышения эффективности производства геополимеров и материалов на их основе за счет оптимизации рецептурных и технологических параметров

2.5 Методики оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья как основы геополимерных вяжущих

Одним из препятствий на пути внедрения геополимерных вяжущих в практику производства строительных материалов является вариативность свойств сырьевых компонентов и, в первую очередь, алюмосиликатов, как основы геополимерной матрицы, из-за их широкого разнообразия, а, следовательно, и существенных различий по минерально-химическому и структурному состояниям. Благодаря этому возникают значительные сложности, не позволяющие осуществлять стандартизированный технологический контроль стабильных выходных характеристик конечного геополимерного материала, в отличие, например, от технологического контроля сырьевых материалов при производстве портландцемента. К одним из неразработанных аспектов направленного синтеза геополимерных вяжущих и материалов на его основе является оценка реакционной способности алюмосиликатного сырья, с учетом его минерально-химических и структурных особенностей в процессе высокощелочной активации.

С точки зрения особенностей геополимерного синтеза и, как следствие, критериев эффективности алюмосиликатного сырья (см. глава 2.3), наиболее предпочтительными алюмосиликатными представителями являются компоненты с аморфной (например, низкокальциевые золы-уноса ТЭС – техногенный продукт) или скрытокристаллической (например, перлит – эффузивная горная порода кислого состава) структурами.

2.5.1 Методика оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья аморфной структуры

Как известно, твердение геополимерных вяжущих на основе низкокальциевых зол-уноса является многофакторным процессом, кинетика которого (скорость набора прочности), согласно литературным источникам, зависит от химического, минерального и фазового состава зол-уноса, степени их дисперсности, типа и концентрации щелочного активатора, температуры твердения и др. [333–336]. В частности, основными характеристиками низкокальциевых зол-уноса, положительным

образом влияющими на формирование вяжущих свойств геополимеров при щелочной активации, являются: содержание несгоревшей органической составляющей (или п.п.п.) менее 5 %; содержание Fe_2O_3 не более 10 %; содержание CaO не более 10 % %; содержание активного диоксида кремния в пределах 40–50 %; доля частиц размером менее 45 мкм от 80 до 90 %; содержание аморфной стеклофазы не менее 50 % [5]. Следует отметить, что несмотря на достаточно большое внимание исследователей к химическим, минеральным и фазово-структурным особенностям низкокальциевых зол-уноса и входящей в их состав стеклофазы [337], вопросы оценки реакционной способности зол-уноса в процессе их щелочной активации для создания геополимерных вяжущих еще не получили достаточного развития. В известных работах испанских исследователей [6, 7] предложено два ранее не использовавшихся метода оценки реакционной способности зол-уноса путем определения количества наиболее реакционно активной составляющей компоненты – стеклофазы. Однако, концентрация стеклофазы является далеко не единственным фактором, который определяет реакционную способность кислых алюмосиликатов с преимущественно аморфной структурой в высокоосно́вной среде при геополимерном синтезе.

Согласно выявленным закономерностям фазо- и структурообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO», значительное влияние на активность алюмосиликатного компонента в реакционной (щелочной) среде оказывает не только концентрация стеклофазы, но и ее структурно-химические характеристики (см. главу 2.2). В связи с этим на данном этапе исследований была предложена концепция методики оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья аморфной структуры на примере кислых зол-уноса с учетом ранее выявленных критериев эффективности алюмосиликатов в условиях геополимерного синтеза (см. главы 2.2 и 2.3). Выбор зол-уноса для апробации предлагаемой методики оценки обоснован двумя базовыми параметрами: наличием высокой доли стеклофазы (не менее 60 %), а также доступностью и объемами зол-уноса для их использования в промышленных масштабах, в частности, при синтезе геополимеров.

Следует отметить, что прочностные показатели геополимерных вяжущих напрямую зависят от количества щелочеалюмосиликатного (Me–Al–Si) геля, фор-

мируемого при щелочной активации алюмосиликатного прекурсора. В этом процессе доминирующую роль играет степень растворимости алюмосиликатной стеклофазы в щелочной среде затворителя. Научной гипотезой, положенной в основу предлагаемой методики, является существенная роль структурного состояния стеклофазы зол-уноса при ее растворении в среде (растворе) щелочного активатора. Результаты экспериментальных исследований [338], теоретического изучения [339], а также моделирования методами молекулярной динамики и статистического моделирования [340] показали, что структура силикатных расплавов, как аморфных образований, формируется из дискретных кремнекислородных анионов и их комплексов – структонов [341]. При этом в качестве интегрального параметра, характеризующего структурное состояние стеклофазы, можно использовать усредненное по всем структонам число мостиковых связей Si–O–Si. Этот параметр характеризует степень полимеризации кремнекислородного структурного мотива в стеклофазе золы-уноса. В частности, известно, что диссоциация кремнезема на элементарные структурные SiO_2-элементы наиболее активно происходит в областях с низкими значениями степени SiO_2-полимеризации [342].

В первом приближении, активность золы-уноса определяется способностью ее стеклофазы растворяться в среде щелочного активатора, а также зависит от удельной поверхности (площадь контакта со средой активатора), содержания стеклофазы (содержания активного компонента золы) и степени полимеризации (SiO_2-связности) кремнезема в стеклофазе, что является показателем ее растворимости в высокоосновной среде.

Кроме того, среди внешних факторов, оказывающих влияние на степень растворимости алюмосиликатного компонента в среде щелочного активатора, важно отметить содержание воды в системе как диффузионной среды для реакционных анионов. Поскольку, вода не является реакционным компонентом в процессе геополимерного синтеза, ее содержание обратно пропорционально щелочности реакционной среды и, как следствие, обратно пропорционально проявлению реакционной способности алюмосиликата. В свою очередь, на величину водопотребности геополимерных вяжущих влияет отклонение формы частиц золы-уноса от сферической (фактор формы): чем сильнее форма частиц отлична от сферической (высокоразвитая поверхность), тем выше водопотребность геополимерной смеси.

На основании этих предпосылок были выбраны аналитические методы получения необходимой информации, которая позволила бы оценить степень их влияния на формирование конечных эксплуатационных свойств геополимерных вяжущих.

Не подлежит сомнению, что аморфная составляющая золы-уноса – стеклофаза – представляет собой наиболее реакционно активную ее часть, играющую основную роль в процессах геополимеризации. Однако структурные характеристики стеклофазы будут различаться во всех золах из-за различий в минеральном составе включений используемого угля, условий его сжигания, охлаждения и последующего хранения.

В качестве количественного показателя, характеризующего реакционную способность силикатной стеклофазы зол-уноса, можно использовать величину степени связности (полимеризации) кремнекислородного структурного мотива стеклофазы. Известно, что кремнезем, присутствующий в силикатах и алюмосиликатах в форме кремнекислородного тетраэдра $[SiO_4]^{4-}$, представлен Q^{0-4} - группировками (см. главу 2.2). Таким образом, свойства SiO_2-структурного мотива в стеклофазе могут быть связаны со степенью его полимеризации. Коэффициент f_{SiO_2} – это мера степени SiO_2-полимеризации/связности, который может быть рассчитан по формуле (2.1), предложенной А. Аппеном [343], с использованием химического состава аморфной фазы:

$$f_{SiO_2} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} + 3\gamma_{Me_2O_3} + 2\gamma_{MeO_2} + 5\gamma_{Me_2O_5} + 3\gamma_{MeO_3}}, \qquad (2.1)$$

где γ – молекулярная концентрация оксидов (молекулярная масса оксида, умноженная на концентрацию аморфной фазы этого оксида) в составе стеклофазы золы-уноса.

Согласно формуле, предложенной А. Аппеном (2.1), наличие аморфной фазы в составе алюмосиликата и ее концентрация является весьма обобщенным параметром, поскольку химический состав стеклофазы представлен не только аморфным SiO_2. В составе общей массы стеклофазы также присутствуют в аморфной форме такие основные оксиды как Al_2O_3, Fe_nO_m, CaO и MgO, которые в значительно меньшей степени участвуют в формировании геополимерной структуры.

С точки зрения минерального состава, также необходимо в расчёте стеклофазы учитывать присутствие разных форм SiO_2 и Al_2O_3 (кварц и муллит) и Fe_nO_m (магнетит и гематит).

Химические составы аморфных фаз зол-уноса могут быть рассчитаны в соответствии с методикой, описанной в работе [337], путем вычитания этих фаз в кристаллической форме, определенной по данным рентгенофлуоресцентного анализа из общего объема этого компонента в составе золы-уноса, с использованием формул (2.2)–(2.6):

$$SiO_2^{\text{аморфн}} = SiO_2^{\text{общ}} - (C_{\text{кварц}} + SiO_2^{\text{муллит}}), \quad (2.2)$$

$$Al_2O_3^{\text{аморфн}} = Al_2O_3^{\text{общ}} - Al_2O_3^{\text{муллит}}), \quad (2.3)$$

$$Fe_2O_3^{\text{аморф}} = Fe_2O_3^{\text{общ}} - (Fe_2O_3^{\text{магнетит}} + Fe_2O_3^{\text{гематит}}), \quad (2.4)$$

$$CaO^{\text{аморфн}} = CaO^{\text{общ}} - C_{CaO}, \quad (2.5)$$

$$MgO^{\text{аморфн}} = MgO^{\text{общ}} - C_{MgO}, \quad (2.6)$$

где С – это массовая концентрация кристаллической фазы, полученной на основании количественного рентгенофазового анализа.

На основании обобщённых положений кристаллохимии силикатов, значение f_{SiO_2} – коэффициента может варьироваться в пределах от 0,25 до 0,5 (от Q^0 – $[SiO_4]^{-4}$ до Q^4 – $[SiO_2]^0$).

Представления о реальных значениях структурного состояния кремнезема в стеклофазе золы-уноса гласят о том, что меньшее количество силоксо-связей (Si–O–Si) в золе-уноса (меньшее значение f_{SiO_2}) способствует более активному растворению золы-уноса в щелочной среде [342].

Однако, как уже было отмечено, на формирование реакционной способности оказывает влияние целый перечень параметров. В связи с этим, для того чтобы охарактеризовать реакционную способность золы-уноса и определить ее потенциальную эффективность при щелочной активации, предлагается ввести комплексный параметр *K*, который позволяет учесть ключевые структурные и морфологические факторы эффективности золы-уноса (концентрация и химический состав стеклофазы, степень SiO_2-полимеризации/связности, удельная поверхность, фактор формы частиц) и может быть выражен формулой (2.7):

$$K = \frac{S^B}{\xi} \cdot C_{аморфн.} \cdot exp(f_{SiO_2}) \quad \text{или} \quad K = S^{РРЧ} \cdot C_{аморфн.} \cdot \exp\left(f_{SiO_2}\right) \tag{2.7}$$

где S^B – удельная поверхность золы-уноса, определяемая по методу воздухопроницаемости; ξ – фактор формы частиц золы-уноса, определяемый как соотношение экспериментальной и расчетной значений удельной поверхности; – концентрация аморфной фазы в золе уноса; $S^{РРЧ}$ – теоретическая удельная поверхность, определяемая из данных размерного распределения частиц (гранулометрический анализ), которая предполагает сферическую форму частиц золы-уноса; f_{SiO_2} – величина, отображающая степень полимеризации кремнезема и определяемая по формуле (2.1); $C_{аморфн.}$ – концентрация SiO_2 в аморфной фазе, %.

Таким образом, в основу методики оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья с преимущественно аморфной структурой при синтезе геополимеров положен комплексный параметр, рассчитываемый на основе совокупности генетических и технологических характеристик сырья, которые определяют особенности его фазово-размерной гетерогенности.

2.5.2 Методика оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры

Обзор литературных данных, произведенных в главе 1.2, показал, что на сегодняшний день, имеется довольно широкий спектр алюмосиликатов кислого состава, потенциально пригодных для синтеза геополимеров, характеризующихся кристаллической (крупнокристаллической или скрытокристаллической / нанокристаллической) структурой. В этом случае использование ранее описанных методик (см. главу 2.5.1) оценки качества неэффективно, поскольку они основаны на учете преобладающей доли стеклофазы в составе алюмосиликата. Таким образом, существует необходимость разработки аналогичной методики, применимой для кристаллических алюмосиликатных структур.

С учетом существующих классических представлений о влиянии структурных особенностей сырья на его химическую активность выдвинута гипотеза о том,

что снижение степени кристалличности алюмосиликата способствует увеличению интенсивности его растворения и дальнейшей диссоциации при активации в высокощелочной среде, что может выступать ключевым индикатором реакционной способности при синтезе геополимеров. Данная гипотеза легла в основу разработки концепции методики оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья кислого состава с кристаллической структурой с разной степенью кристалличности.

Принцип разрабатываемой методики, основанный на количественной оценке алюмосиликатного кислого сырья с кристаллической структурой, предполагает определение интенсивности растворения частиц твердой фазы в условиях агрессивного высокощелочного эффекта реакционной среды. Принято считать, что при высокощелочном воздействии на зерно компонента имеет место его постепенное растворение и дальнейшая диссоциация, что предусматривает протекание одновременно двух процессов:

– изменение размеров алюмосиликатного кристаллически структурированного зерна в сторону меньших значений за счет послойного растворения его поверхностности и последующего перехода растворенной субстанции в аморфный алюмосиликатный гель;

– рост концентрации образующегося алюмосиликатного геля в объеме щелочеалюмосиликатной суспензии, что приводит к увеличению степени ее аморфизации и, как следствие, ее реакционной способности (рисунок 2.13).

При этом следует отметить, что согласно теории роста/растворения кристаллов [344], чем ниже степень кристалличности структуры вещества, а также чем выше степень ее дефектности, тем меньшая устойчивость к солюбилизации для нее характерна.

Механизм протекания вышеупомянутых двух процессов при высокощелочной активации, а также классические представления роста/растворения кристаллов лежат в основе предположений об обратной зависимости степени кристалличности вещества, и степени его растворимости в высокощелочной среде и, как следствие, реакционной способности при прочих равных условиях щелочного воздействия.

Аналогичную зависимость отражают общепринятые закономерности об увеличении реакционной способности твердофазного компонента по мере смещения его частиц (в случае дисперсных материалов) в сторону меньших размеров. Это,

как правило, обосновано тем, что меньший размер зерна требует менее продолжительного времени для полного его растворения в реакционной среде, обеспечивая таким образом более высокую интенсивность солюбилизации твердой фазы в целом по сравнению с зернами более крупного размера. Поэтому, для повышения реакционной способности материалов за счет уменьшения размеров зерен принято использовать диспергационные методы (например, помол). При этом размолоспособность кристаллического материала также неразрывно связана с его структурными особенностями следующим образом:

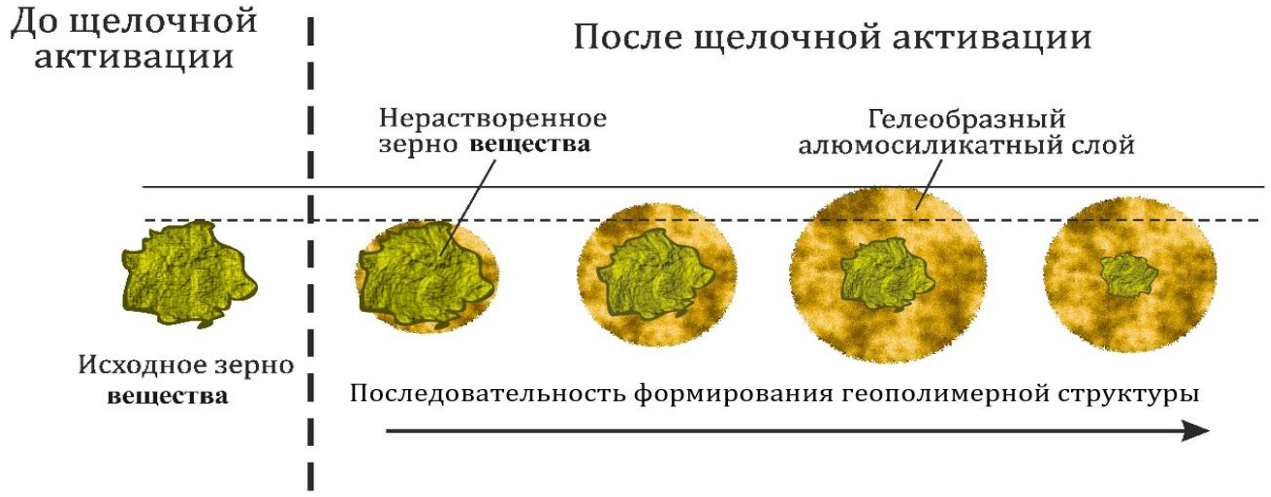


Рисунок 2.13 – Механизм образования системы «гелеобразный слой – растворяемое зерно алюмосиликата» в процессе щелочной активации алюмосиликатного вещества кристаллической структуры

– кристаллическая структура предполагает наличие дефектов в кристалле. Как правило, чем крупнее кристалл, тем больше в нем дефектов, которые являются «слабыми звеньями» материала с точки зрения его устойчивости к внешним механическим воздействиям. Так, чем ниже степень кристалличности вещества, тем ниже степень дефектности его структуры и тем ниже его размолоспособность;

– с учетом того, что преобладающая доля алюмосиликатного сырья характеризуется полиминеральным составом, кристаллы каждого составляющего минерала обособлены друг от друга и разделены границами раздела фаз. Границы раздела также являются наиболее слабыми зонами в структуре материала (т.к. сила адгезии в большинстве случаев слабее силы когезии), которые, при внешнем механическом воздействии в первую очередь выступают в качестве плоскостей, по которым происходит разрушение;

– полиминеральность материала допускает одновременное присутствие в его составе минералов с разными структурными особенностями, а также разными показателями прочности и твердости. Так, минералы с низкой прочностью и твердостью характеризуются не только слабой адгезией к соседним кристаллообразованиям, но и слабым сцеплением (когезией) по плоскостям спайности внутри одного кристаллического агрегата (например, для слюды из-за слабой когезии типична весьма совершенная спайность). Наличие таких минералов в полиминеральном сырьевом компоненте положительным образом отражается на его размолоспособности.

На основании этих умозаключений, еще одним индикатором реакционной способности алюмосиликатного сырья с кристаллической структурой наравне со степенью кристалличности структуры следует выделить степень его дисперсности.

Таким образом, в качестве ключевых индикаторов реакционной способности алюмосиликатного сырья с кристаллической структурой были выбраны следующие: степень кристалличности алюмосиликатного компонента, размолоспособность, а также степень его дисперсности, выраженная в форме среднего размера частиц и удельной поверхности, полученных при прочих равных параметрах механоактивации.

Для обоих предложенных концепций методик, количественная оценка степени реакционной способности базировалась на измерении показателей предела прочности при сжатии геополимерных отливок, заформованных с равной подвижностью, в возрасте 28 суток.

2.6 Дизайн экспериментального исследования по оценке эффективности минерального сырья, геополимерных вяжущих и бетонов на их основе

На основе комплексного анализа отечественных и зарубежных литературных источников научно-исследовательского и нормативно-правового характера в аспекте эффективного синтеза геополимерных вяжущих и материалов на их основе, а также с учетом основных идей выдвинутой научной гипотезы и иных ключевых теоретических позиций на данном этапе разработан дизайн исследования, декомпозиция которого позволила выделить следующие этапы, направленные на:

– оценку эффективности сырьевых компонентов для дальнейшего синтеза

геополимерных систем (рисунок 2.14);

– подбор основных эксплуатационных характеристик геополимерных вяжущих, определяющих их наиболее целесообразные области дальнейшего практического применения в строительной отрасли (рисунок 2.15);

– подбор параметров, определяющих эффективности синтеза геополимерных композитов с плотной структурой на примере мелкозернистого бетона (рисунок 2.16);

– оценку возможности получения ячеистых геополимерных материалов на примере пенобетона; а также материалов и изделий с учетом их функционального назначения (рисунок 2.17);

Алгоритм декомпозиций представлен в виде детально структурированных схем, которые содержат в себе основные этапы необходимых исследований используемого минерального сырья; синтезированных вяжущих систем и бетонных композитов, расположенные в строго определенной последовательности. Согласно сформулированному перечню базовых критериев эффективности алюмосиликатного сырья для синтеза геополимерных систем (см. рисунки 2.6, 2.8, глава 2.3), а также потенциальных эксплуатационных характеристик геополимерных вяжущих и материалов на их основе строительной направленности (см. рисунок 2.9, глава 2.4.1), каждый этап включает в себя необходимые и рекомендуемые параметры / показатели, а также способы и методики их контроля.

Декомпозиция исследований сырьевых компонентов

Изучение свойств алюмосиликатных компонентов как матрицы для геополимерного вяжущего (рисунок 2.14). На данном этапе производится оценка химических, физико-механических, гранулометрических и морфоструктурных особенностей следующих алюмосиликатных компонентов различного генезиса и структуры: золы-уноса тепловых электростанций различных производителей и различных технологий получения – как сырья техногенного происхождения с преимущественно аморфной структурой; перлита – как сырья природного происхождения со скрытокристаллической структурой. Также для сырья техногенного генезиса производилась оценка наличия и степени его негативного воздействия на биологические объекты окружающей среды.

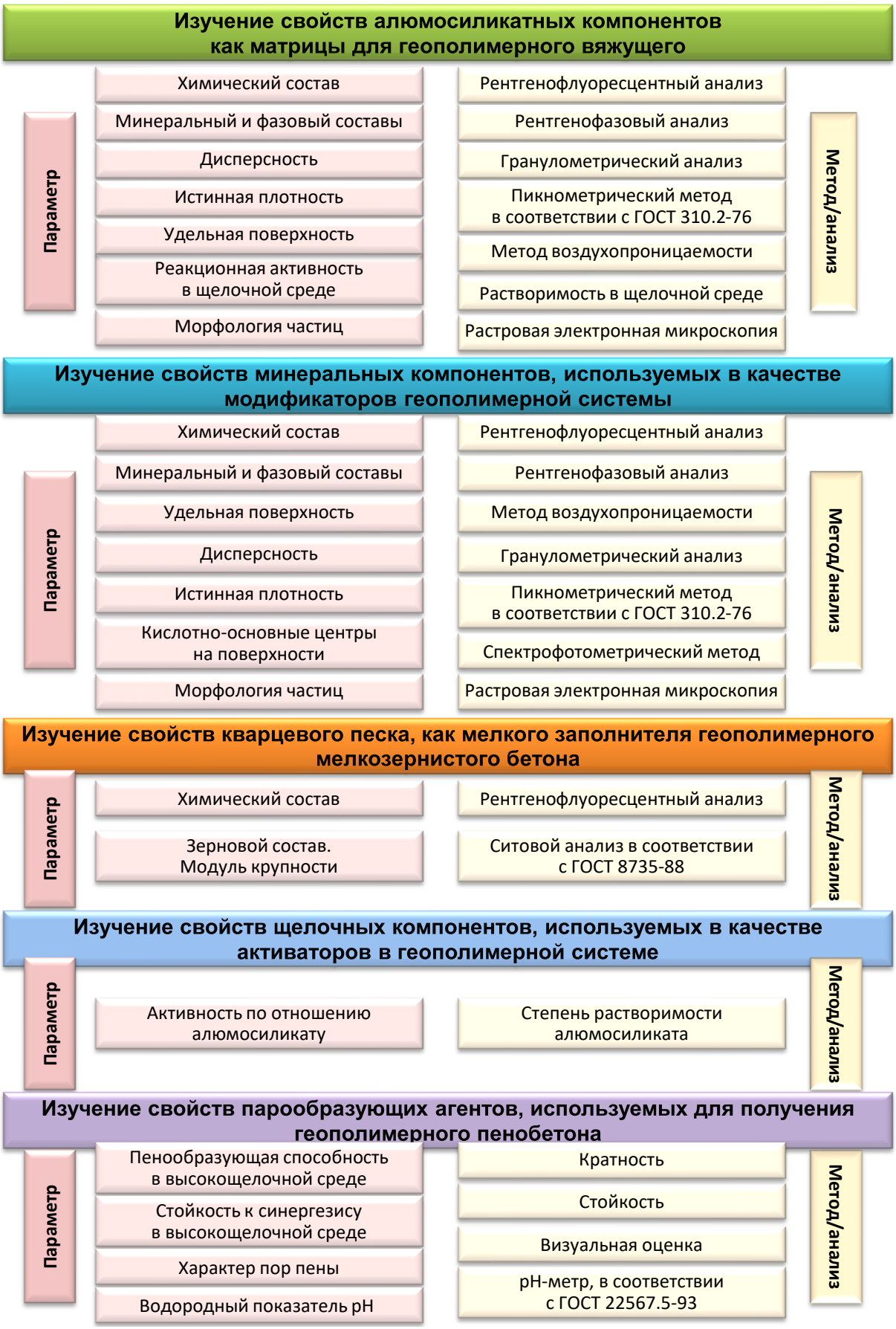


Рисунок 2.14 – Декомпозиция дизайна исследования свойств сырьевых компонентов для производства геополимерных вяжущих и бетонов

Изучение свойств минеральных компонентов, используемых в качестве модификаторов геополимерной системы. На данном этапе производится оценка химических, физико-механических, гранулометрических и морфоструктурных особенностей минеральных компонентов различной природы с целью корректировки фазово-минерального и структурно-морфологического составов алюмосиликатной матрицы и геополимерной суспензии в целом для повышения реакционной способности вяжущего и, как следствие, улучшения физико-механических и теплофизических свойств конечного геополимерного композита.

Изучение свойств щелочных компонентов, используемых в качестве активаторов в геополимерной системе. Одним из ключевых показателей эффективности применения того или иного щелочного компонента (гидроксида или соли щелочных металлов) является реакционная способность базового компонента геополимерной системы в среде активатора – алюмосиликатного сырья, а также различного рода минеральных добавок, наполнителей и заполнителей. Этот параметр может быть определен как степень/скорость растворимости алюмосиликата в среде водного раствора активатора и оценивается визуально.

Изучение свойств кварцевого песка, как мелкого заполнителя геополимерного мелкозернистого бетона. В рамках исследования планируется разработка геополимерных вяжущих, а также, бетонов с плотной структурой на их основе на примере мелкозернистых бетонов, для которых в качестве мелкого заполнителя планируется использовать кварцевый песок. Для оценки его пригодности с точки зрения классификации по дисперсности были определены зерновой состав и модуль крупности с помощью стандартного ситового анализа в соответствии с ГОСТ 8735-88.

Изучение свойств порообразующих агентов, используемых для получения геополимерного пенобетона. Также на основе разработанных геополимерных вяжущих планируется разработка составов пенобетона. При этом особенностью геополимерной среды является ее высокая щелочность (pH-показатель не менее 13).

В связи с этим, для оценки пригодности, а также эффективности применения используемых пенообразователей в условиях высокощелочной среды, для них определялись такие параметры как пенообразующая способность и стойкость к си-

нергезису в высокощелочной среде. Кроме того, осуществлялась оценка водородного показателя (pH) как основного индикатора стерического эффекта пенообразователя по отношению к вяжущей системе. Морфология формирующейся пены: форма и характер распределения пор, толщина межпоровой перегородки, оценивались с помощью визуального анализа.

Декомпозиция исследований геополимерных вяжущих

На данном этапе планируется произвести оценку основных физико-механических, теплофизических и реотехнологических свойств разработанных составов геополимерных вяжущих на основе техногенных представителей алюмосиликатного сырья с преимущественно аморфной структурой и природного алюмосиликата со скрытокристаллической структурой в соответствии с существующими стандартными методиками для традиционных вяжущих, адаптированными для геополимерных систем (рисунок 2.15). С целью оценки характера и эффективности протекания структуро- и фазообразующих процессов в разрабатываемых геополимерных вяжущих использовались растровая электронная микроскопия, а также рентгенофазовый и дифференциально-термический методы анализа.

Оценка степени биопозитивности: фитотоксичности и фунгицидности, осуществлялась только для разрабатываемых составов геополимерных вяжущих на основе техногенного алюмосиликатного сырья с использованием стандартных методик, в силу специфики происхождения базового твердофазного сырьевого компонента – золы уноса ТЭС.

Декомпозиция исследований мелкозернистого бетона на основе геополимерных вяжущих

Разработанные составы мелкозернистого бетона на основе геополимерных вяжущих из техногенного и природного видов алюмосиликатного сырья были изучены по основным физико-механическим и теплофизических параметрам и произвести их оценку с точки зрения степени эффективности и, как результат, целесообразности производства строительных изделий на их основе (рисунок 2.16). В качестве методов исследований был использован соответствующий аналитический инструментарий, а также стандартизированные методы для бетонов с плотной

структурой с учетом специфики геополимерной вяжущей матрицы.



Рисунок 2.15 – Декомпозиция дизайна исследования свойств геополимерных вяжущих



Рисунок 2.16 – Декомпозиция дизайна исследования свойств мелкозернистого бетона на основе геополимерных вяжущих

Особенности формирования контактной зоны «геополимерная матрица – заполнитель» исследованы с помощью микроструктурного анализа.

Декомпозиция исследований пенобетона
на основе геополимерных вяжущих

Физико-механические и теплофизические характеристики для составов пенобетона на основе геополимерных вяжущих систем определены в соответствии с существующей нормативной документацией для ячеистых бетонов и изделий (рисунок 2.17).



Рисунок 2.17 – Декомпозиция дизайна исследования свойств пенобетона бетона на основе геополимерных вяжущих

Формуемость / удобоукладываемость ячеистобетонной смеси с точки зрения обеспечения целостной поровой структуры в конечных консолидированных пенобетонных композитах, оценивалась по ее реотехнологическим параметрам.

Особенности поровой структуры ячеистых геополимерных композитов изучены с помощью ГОСТированных методик, аналитического метода азотной адсорбции (БЭТ метод), а также с использованием растровой электронной микроскопии.

2.7 Выводы к главе 2

1. Приведены основные вехи эволюции терминологических и технологических аспектов выбора минерального сырья и получения геополимерных вяжущих на его основе. С учетом существующего на сегодняшний день разнообразия вяжущих систем, применяемых в инженерной инфраструктуре и, в частности, в отраслях строительного материаловедения и строительства, предложена актуализированная классификация связующих в группе материалов «химически активированные минеральные вяжущие»; определено положение геополимеров в структуре этой группы.

2. Предложена феноменологическая модель структуро- и фазообразования в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO», описывающая принципы формирования структурно-фазовых вариаций щелочеалюмосиликатного каркаса при разных комбинациях в системе параметров «структурные особенности SiO_2-мотива – компонентный состав – условия твердения».

3. С учетом современных представлений о структурных особенностях в аморфных минеральных системах модифицирована формулировка ФРГ параметра с целью расширения сырьевого диапазона в аспекте применимости существующей концепции фазово-размерной гетерогенности.

4. Предложены ключевые критерии оценки эффективности алюмосиликатного сырья как основы геополимерных вяжущих, которые проранжированы по степени значимости в контексте обеспечения наиболее эффективного протекания геополимерного синтеза. С целью выявления наиболее пригодных представителей сырья с технологической и экономической точек зрения для применения в производстве геополимеров и композитов на их основе, была установлена взаимосвязь генезиса алюмосиликатных компонентов с ключевыми критериями их эффективности.

5. На основании существующего опыта в исследуемой предметной области сформирована совокупность базовых факторов, ответственных за эффективность геополимерного синтеза и формирование эксплуатационных характеристик получаемых геополимерных композитов. Произведена оценка и обоснована целесообразность производства геополимеров в экономическом и экологическом аспектах.

Предложена концепция комплексного формирования структуры и свойств геополимерных материалов, заключающаяся в использовании обобщенных принципов управления структурообразованием геополимерной системы, основанных на последовательном решении локальных задач на каждом этапе технологического цикла путем подбора и применения совокупности контролируемых параметров в зависимости от структурных особенностей и практического назначения конечного геополимерного продукта.

6. Предложена концепция методики оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья с преимущественно аморфной структурой при синтезе геополимеров, заключающаяся в использовании комплексного параметра, рассчитываемого на основе совокупности генетических и технологических характеристик алюмосиликатного сырья, которые определяют особенности его фазово-размерной гетерогенности. Предложен принцип методики оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры, основанный на определении интенсивности растворения частиц твердой фазы в условиях агрессивного высокощелочного эффекта реакционной среды.

7. Разработан дизайн исследования и проведена его декомпозиция, позволяющая провести изучение и оценить эффективность минерального сырья, а также геополимерных вяжущих и бетонов на их основе. Декомпозиция позволила выделить перечень необходимых и рекомендуемых параметров / показателей, а также способов и методик контроля с целью обеспечения качественного геополимерного синтеза на каждом этапе технологического процесса производства конечных геополимерных композитов.

3 ФАЗОВО-РАЗМЕРНАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ (ФРГ) НИЗКОКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КАК ОСНОВЫ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

На современном строительном рынке, в силу ограниченной доступности и высокой стоимости строительной продукции природного происхождения, на сегодняшний день доминирующую нишу, как правило, занимают материалы, которые представляют собой синтезированные продукты, получаемые в результате направленного антропогенного воздействия на рационально подобранные сырьевые компоненты при определённых технологических условиях. В этой связи, выбор сырья необходимо осуществлять с учетом характеристик конечного продукта, его назначения и условий дальнейшей эксплуатации. Кроме того, свойства прекурсоров, как основных (структурообразующих), так и вспомогательных (наполнителей, модификаторов, армирующих элементов и др.), являются определяющими при получении строительных материалов с требуемыми эксплуатационными параметрами. Именно поэтому в концептуальной схеме производства геополимерных материалов (см. глава 1.4, рисунок 1.21) ключевая часть посвящена сырью.

Таким образом, на основании вышеизложенных положений о технологических аспектах эффективного синтеза строительных материалов, и, в частности, геополимеров, экспериментальная часть работы была начата с блока изучения алюмосиликатного сырья, как основного структурного компонента геополимерной матрицы, на предмет его фазово-размерной гетерогенности (ФРГ), в основе которой лежат базовые генетически обусловленные характеристики сырьевого компонента, такие как химический, минеральный и гранулометрический состав, морфологические признаки. При этом ФРГ, как известно, определяет физико-механические свойства минерального сырья, радиационно-токсикологические особенности и др.

3.1 Состав и свойства алюмосиликатного сырья

Ранее проведенные исследования показывают, что золы-уносы, получаемые при сжигании угля на тепловых электростанциях, являются эффективным алюмосиликатным сырьем для производства геополимерных вяжущих и материалов на

их основе. При этом немаловажно отметить, что минеральная составляющая исходного сырья – угольного топлива, является определяющей при формировании базовых генетических параметров, таких как минеральный и химический составы формируемых отходов. В меньшей степени, на указанные параметры зол, а также на их дисперсность, концентрацию стеклофазы, содержание органического остатка и др. оказывают особенности используемой технологии сжигания углей: параметры предварительной подготовки топлива и способ его введения в печь, температура и длительность горения, а также способ улавливания, отбора и фильтрации образующегося зольного побочного продукта, метод его удаления и дальнейшего хранения. Так, с учетом комплекса приведенных параметров сжигания угля, по способу введения горючего сырья существуют следующие наиболее распространённые технологии работы тепловых электростанций на твердом топливе:

– «мокрая», основанная на подготовке грубой угольной суспензии определенной влажности с последующим ее сжиганием в этом состоянии в топочной камере;

– «сухая» или технология впрыска пульверизационным методом, которая предусматривает введение в топку смеси из тонкодисперсных частиц угольного топлива путем распыления.

В результате, при использовании той или иной технологии образуются побочные продукты в виде зол и шлаков – золо-шлаковые отходы (ЗШО) – с различной градацией по дисперсному составу. Как правило, в условиях сжигания суспензии образуются золошлаки с более крупными размерами частиц и конгломератов, а также с более высоким содержанием несгоревшего органического остатка по сравнению с таковыми для «сухой» технологии, поскольку введение угля в топку в тонкодисперсном состоянии способствует его более полному сгоранию и, как результат, минимизирует долю несгоревшей органики.

Кроме того, на ТЭС применяются различные технологии удаления образующихся ЗШО: сухое и гидроудаление. С точки зрения технологичности и экологического аспекта более предпочтительным является гидроудаление (т.е. в форме суспензии из зол разных фракций), поскольку в этом случае исключается эффект пыления отходов в окружающую среду и, следовательно, нет необходимости использования системы фильтрации. Однако, в настоящее время все большее коли-

чество ТЭС прибегают к внедрению на предприятиях сухого метода удаления отходов, где предусмотрена установка фильтров для улавливания тонкодисперсных отходов. Это связано с тем, что несмотря на удорожание технологического процесса, а также допущение на возможную эмиссию промышленной пыли в атмосферу, пусть даже в небольшом количестве, образующиеся ЗШО характеризуются значительно более высоким качеством по сравнению с продуктами гидроудаления (в особенности, это актуально для ЗШО с высокой и средней гидравлической активностью). Это позволяет не только повысить степень их утилизации в качестве доступного дешевого сырья, но и как дорогостоящего компонента с ценными свойствами (пример, ценосферы).

Также немало важную роль играет способ складирования и дальнейшего хранения ЗШО после их удаления из зоны горения. Более дешевый и доступный метод (по крайней мере, для предприятий РФ) – это складирование и хранение в открытых отвалах. Однако, как уже ранее было отмечено, такой метод весьма неэкологичен. Кроме того, воздействие внешних факторов, как правило, негативно сказывается на свойствах складируемого материала и на его качестве, в целом, что в значительной степени ограничивает его востребованность на рынке вторичного сырья.

Второй, более современный метод – это классификация или сортировка ЗШО по фракциях и дальнейшее их хранение в закрытых бункерах. Кроме того, такой способ хранения является значительно более экологичным. К тому же, на сегодняшний день среди передовых производителей ЗШО, использующих продвинутые способы хранения, наблюдается устойчивая практика реализации своих продуктов на рынке строительных материалов по цене, сопоставимой с традиционным портландцементом.

Таким образом, параметры полного цикла переработки угольного топлива на тепловых электростанциях, в особенности на стадии его сжигания, являются определяющими при формировании физических, химических и минералогических характеристик ЗШО и, в частности, зол-уноса. При это стоит учитывать и факт непостоянства состава и свойств зол-уноса, на значения которых в том числе оказывают влияние способы складирования и хранения [11, 345].

Особая значимость стадии сжигания обоснована тем, что это высокотемпературный процесс, как правило, протекающий в диапазоне температур 1100–1600 °С,

во время которого имеют место фазово-минеральные трансформации в неорганической составляющей углей: плавление и полиморфные переходы, кристаллизация / перекристаллизация, стеклообразование; изменение химического состава за счёт таких реакций как дегидратация и декарбонизация; включение в минеральную составляющую органических примесей – несгоревшего угольного остатка (обычно, представленного в виде параметра п.п.п. – «потеря массы при прокаливании»), концентрация которого может колебаться от 3 до 25 % в зависимости от исходного угольного сырья и технологии его сжигания.

С точки зрения фазового состава, золы-уноса ТЭС представляют собой тонкодиспесную разновидность ЗШО, содержащую кристаллическую и аморфную составляющую или стеклофазу. Стеклофаза, образующаяся посредством плавления и смешивания минеральных силикатных и глинистых компонентов в составе угля в процессе высокотемпературного воздействия, всегда характеризуется только алюмосиликатным составом, в некоторых случаях – железо-алюмосиликатным. В свою очередь, кристаллическая фаза состоит из минеральных образований двух групп:

– термически стабильных минералов, входивших в состав исходного угля в первоначальном виде или слабо модифицированных минералов типа кварца и полевого шпата;

– минеральных образований, формирующихся в процессе сжигании угля, таких как муллит, анортит и др. При этом, как уже было отмечено в главе 2.2, наиболее высокой реакционной способностью по отношению к внешним средам характеризуются вещества ближнего порядка, т.е. имеющие аморфную или стекловатую структуру. Кроме того, именно стеклофаза является ответственной за морфологические особенности образующихся частиц зол-уноса. По этой причине золы-уноса, как правило, преимущественно состоят из сферических остеклованных зерен размером от 1–2 до 50–60 мкм, плотных или полых. Их сферическая форма обусловлена вспучиванием неорганической алюмосиликатной составляющей угля на стадии его сжигания.

Плотные зерна состоят из смеси неорганической (нерасплавленной) и органической (несгоревшей) составляющих угольного топлива. Также могут встречаться зерна, которые не представляют собой плотную субстанцию, как в первом

случае, а заполнены сепарированными друг от друга сферическими частицами меньшего размера.

В составе зол-уноса кроме сферических частиц также встречаются зерна и агрегаты анизометричной или неправильной формы. Зольные агрегаты представляют собой совокупность сформированных и, затем спекшихся зольных частиц, которые, зачастую, характеризуются неоднородной морфологией и слабыми прочностными показателями.

При этом и для зерен, и для агрегатов поверхность может быть гладкой и плотной, а также пористой. Наличие пористых образований ассоциировано с тем, что при температурных условиях, недостаточных для сгорания органической части угольного топлива, а также из-за и высокой вязкости зольной части угля, формируются стекловатые зерна алюмосиликатного состава с пористыми органическими фрагментами, которые обладают хорошими абсорбирующими характеристиками, что приводит, как правило, к увеличению водопоглощение у таких зол-уноса.

Как уже отмечалось (см. главу 1.2), наиболее распространенным для синтеза геополимеров является техногенное сырье пирогенного типа, представленное золами-уноса с низким содержанием оксидов щелочеземельных металлов (не более 10 %) или низкокальциевыми золами-уноса. Как правило, эта разновидность топливных отходов представляет собой дисперсную порошкообразную субстанцию с концентрацией частиц размером от 1 до 200 мкм – в пределах 80–90 % [11, 345, 346]. Несмотря на то, что в зависимости от вида используемого угольного топлива и технологии его сжигания, содержание в составе золы-уноса органической составляющей (п.п.п.) колеблется в широких пределах – от 3 до 25 %, для использования при геополимерном синтезе в этом алюмосиликате параметр п.п.п. должен быть минимальным (не более 5 %).

Выбор представителей техногенного сырья для проведения исследований в рамках данной работы был основан на различиях их генетических свойств благодаря различиям в типоморфных особенностях исходного угольного топлива, а также различиям в технологиях его сжигания.

Однако, согласно литературным данным [347], при производстве геополимерных вяжущих материалов, с точки зрения размерности, наиболее пригодными вы-

ступают золы с размером частиц до 45 мкм, составляющие 80–90 % от общего объема, с содержанием оксида кальция не более 10 %, а также наличием рентгеноаморфной алюмосиликатной составляющей в количестве не менее 40–50 %.

С учетом всего вышесказанного, для подтверждения научной гипотезы в части установления влияния фазово-размерной гетерогенности пирогенного сырья на свойства геополимерных вяжущих на его основе, в качестве техногенного алюмосиликатного компонента были использованы две золы-уноса Российского происхождения: Троицкой ГРЭС, Новотроицкой ТЭС; зола-уноса от тепловых электростанций производства США – Lafarge; и две золы-уноса отобранных на Южно-Африканских (ЮАР) тепловых электростанциях: Matla и Lethabo.

Таким образом, в работе были изучены золы-уноса различных стран, а также различных производителей внутри одной страны. Это обосновано тем, что на выбранных ТЭС применяются различные технологии сжигания угольного топлива, сбора, удаления и хранения образующихся зол. Кроме того, следует принимать во внимание, что типоморфные характеристики сжигаемых углей (минерально-химический состав неорганической составляющей, зольность и др.) разнятся в зависимости от их месторождения. Поэтому, используемые в исследовании золы-уноса, априори характеризуются различием базовых свойств.

Так, зола-уноса Новотроицкой ТЭС производится по «мокрой» технологии – сжигание влажной угольной суспензии. В то же время, зола-уноса от другой отечественной тепловой электростанции – Троицкой ГРЭС, является продуктом сжигания угля по «сухой» технологии. Однако, способы сбора, удаления и хранения зол на этих предприятиях одинаковы: гидроудаление и далее, смешанное хранение в открытых хранилищах.

Производство зол на тепловых электростанциях зарубежных предприятий Lafarge, Matla и Lethabo производится по «сухой» технологии сжигания с последующим сухим удалением с использованием фильтрационной системы и, далее, хранением отобранных на фильтрах дисперсной и летучей компоненты в бункерах.

Золы Matla и Lethabo отличаются между собой тем, что для получения последней применяется метод раздельного хранения разных зольных фракций от каждого электрофильтра в закрытых емкостях.

Получение с высокой долей вероятности достоверных данных из доступных

литературных источников о ежегодных объемах производства исследуемых зол-уноса, представляется весьма проблематичным. В связи с этим приведенные на рисунке 3.1 данные являются ориентировочными и позволяют лишь приблизительно оценить существующие на сегодняшний день объемы невостребованных зол-уноса.

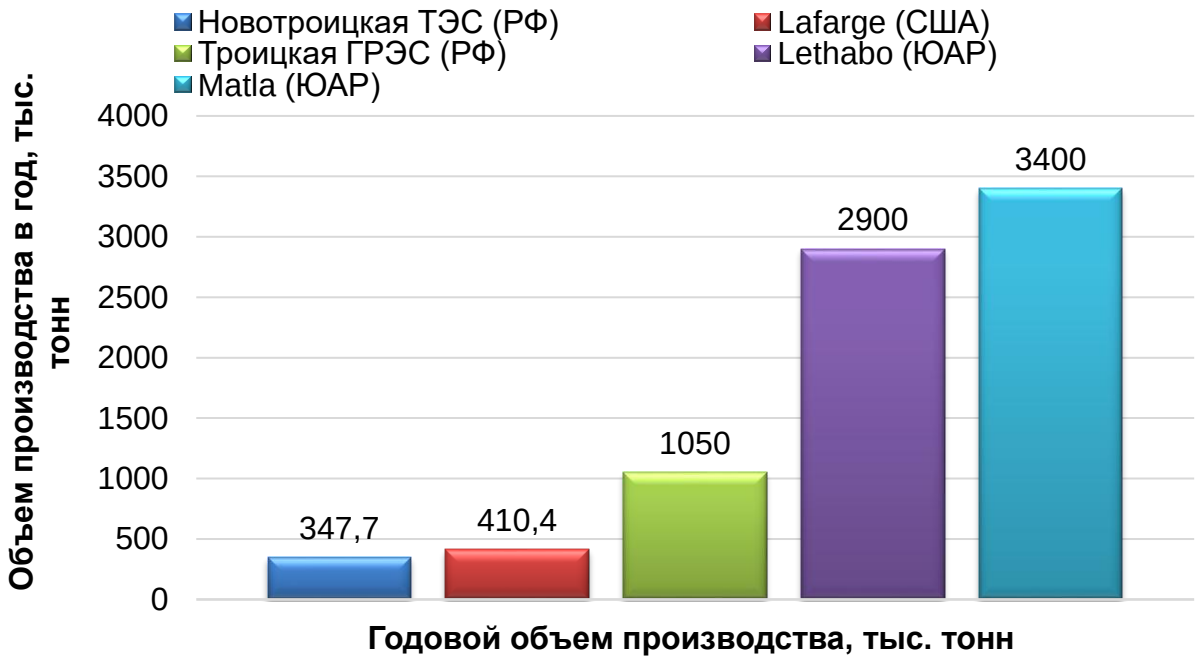


Рисунок 3.1 – Ориентировочные объемы производства исследуемых зол-уноса

В качестве природного представителя алюмосиликатов в работе использовался перлит – магматическая эффузивная порода кислого состава. Выбор этого вида природных алюмосиликатов помимо преимущественной рентгеноаморфности структуры обоснован его запасами и объемами ежегодной добычи на территории РФ. В качестве источника данной породы было выбрано Мухор-Талинское месторождение, которое является наиболее крупным по запасам и выработке в России, его применение в качестве основного сырья для синтеза геополимеров с экономической точки зрения является вполне обоснованным. По приблизительной оценке, объемы перлитовых залежей этого месторождения составляют примерно 14,6 млн. м^3 с ежегодной выработкой породы более 16 тыс. м^3.

Мухор-Талинское месторождение перлита расположено в пределах Заиграевского района (Республика Бурятия). В этом регионе сконцентрировано около 53,8 % всех залежей перлитового сырья РФ. Залежи перлитовой породы относят к нижней стекловидной зоне липаритовых потоков, формирующих сепарированные от-

ложения. Это месторождение является фрагментом вулканотектонической Илькинской тектонической впадины мезозойского возраста [348–352]. Мухор-Талинская вулканотектоническая структура состоит из трех уровней: нижний (туфоконгломератный), средний (с базальт-трахибазальтовыми и трахитовыми пачками) и верхний (трахириолитовый), на котором находится цеолитовая минерализация. Верхний уровень или горизонт с общей площадью в пределах 8 км^2, характеризуется неоднородностью состава представленных здесь пород и считается более продуктивным. На этом уровне сосредоточены алевритовые туфы, чередующиеся псефит-агломератными разновидностями. В состав туфов в основном входят витрокластические остатки вулканических стекол кислого состава с мелкопористой, штрихованно-флюидной и перлитовой структурами.

Что касается перлитовой породы, то ее залежи в виде пластов толщиной до 40 метров располагаются над туфами. Представители перлитовой породы характеризуются широкой цветовой гаммой, в том числе от зеленого до темно-зеленого и бурые от красного до коричневого оттенков. Для них типичны массивные или флюидальные текстурные особенности. В основной массе структуры перлитов встречаются включения мелких кристаллических образований призматической и игольчатой формы (например, пироксен моноклинной структуры).

Залежи перлитовой породы этого месторождения являются в полной мере поверхностными. Ее выработка производится открытым способом, а отгрузка материала и транспортировка заказчику, как правило, осуществляется в дробленом виде и классифицированном по разным фракциям, а также в форме крупных кусков твердой породы.

Для оценки соответствия выбранных представителей техногенного и природного видов алюмосиликатного сырья по вышеприведенным критериям, эти компоненты были изучены на предмет химического состава (таблицы 3.1, 3.2), гранулометрических особенностей (рисунки 3.3, 3.4), а также базовых физико-механических характеристик (таблица 3.3.)

Также важно отметить, что согласно предложенным критериям эффективности, приведенным в главе 2.3, успешность протекания геополимерного синтеза в значительной степени зависит от такого параметра как молярное соотношение основных оксидов в алюмосиликатном сырье: SiO_2 и Al_2O_3 или Si/Al соотношение.

Значимость этого параметра объясняется тем, что он является одним из определяющих при формировании базовых характеристик получаемых геополимерных композитов и, как следствие, сферы их дальнейшего практического использования. В соответствии с обзорным анализом, проведенным в главе 1.4, наиболее предпочтительный диапазон значений SiO_2/Al_2O_3 соотношения для алюмосиликатов, пригодных для геополимерного синтеза, колеблется в пределах от 1 до 4.

Таблица 3.1 – Химический состав исследуемых зол-уноса (масс. %)

Содержание оксидов, масс. %					
Производитель золы-уноса	Matla (ЮАР)	Lethabo (ЮАР)	Lafarge (США)	Троицкая ГРЭС (РФ)	Новотроицкая ТЭС (РФ)
SiO_2	53,52	53,34	47,48	56,60	55,95
Al_2O_3	30,26	34,50	23,25	29,00	26,83
TiO_2	1,74	1,64	1,08	1,05	0,92
Fe_2O_3	2,93	3,17	19,47	4,53	4,39
MnO	0,03	0,05	0,04	0,09	0,07
MgO	1,85	1,05	0,80	0,55	0,95
CaO	6,38	4,23	3,80	1,38	3,55
Na_2O	0,40	0,10	0,64	0,64	0,60
K_2O	0,85	0,58	1,68	0,64	0,62
P_2O_5	0,93	0,46	0,33	0,54	0,34
Cr_2O_3	0,02	0,04	0,03	0,00	0,00
NiO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
V_2O_5	0,03	0,03	0,00	0,03	0,02
ZrO_2	0,04	0,05	0,07	0,05	0,00
п.п.п.	1,01	0,76	1,32	4,90	5,76
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
SiO_2/Al_2O_3	**1,77**	**1,54**	**2,04**	**1,95**	**2,08**

Согласно приведенным данным о химическом составе, золы-уноса (таблица 3.1) и перлит (таблица 3.2) имеют преимущественно алюмосиликатный состав с соотношением основных оксидов SiO_2/Al_2O_3 в пределах от 1,5 до 2 для зол и до 4,1

для перлита. Таким образом, концентрация кремнезема в золах превышает концентрацию глинозема от 1,5 до 2 раз, в то время как в составе перлита глинозема в 4 раза меньше кремнезема.

Таблица 3.2 – Химический состав перлита

Содержание оксидов, мас. %										
SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	п.п.п.	∑	**SiO_2/Al_2O_3**
66,08	16,13	4,12	4,31	0,99	0,80	0,68	0,10	6,79	100,00	**4,1**

Также, среди критериев эффективности отмечен такой параметр как концентрация оксидов щелочноземельных металлов (CaO и MgO) в составе алюмосиликатного сырья, который должен быть не более 10 % (см. глава 2.3, рисунок 2.6). Так, содержание оксидов щелочноземельных металлов CaO+MgO в составе исследуемых зол колеблется в пределах от 1,93 % – для золы Новотроицкой ГРЭС, до 8,23 % – для золы Matla, т.е., это значение не превышает 10 %, что соответствует классификации зол-уноса как кислых, согласно требованиям ГОСТ 25818-91. Для перлита параметр CaO+MgO составляет 1,8 %, поэтому он также удовлетворяет отмеченному критерию эффективности по содержанию оксидов щелочноземель-ных металлов и его также следует отнести к алюмосиликатам кислого состава.

С другой стороны, содержание в составе рассматриваемых алюмосиликатов природного и техногенного происхождения катионов щелочных металлов таких как K^+ и Na^+ виде окислов K_2O и Na_2O является желательным с точки зрения механизма геополимерного синтеза, поскольку именно эти катионы являются инициаторами химических процессов (растворения, диссоциации алюмосиликатной субстанции и дальнейшего формирования геополимерного каркаса). Так, концентрация оксидов K_2O и Na_2O в составе зол незначительна и варьирует в пределах 0,6–2,3 %, тогда как в составе используемого перлита этот параметр более 9 %. Таким образом, наличие оксидов K_2O и Na_2O в составе рассматриваемых алюмосиликатов потенциально может позволить снизить количество вводимых щелочных активаторов, зачастую, дорогостоящих, что может оказать ощутимый положительный экономический при производстве геополимерных материалов.

Резюмируя анализ данных химического состава исследуемых зол-уноса и перлита, следует отметить, что эти сырьевые материалы удовлетворяют требованиям к сырью по двум ключевым критериям эффективности геополимерного синтеза.

Немаловажными для любого сырья, в том числе и для геополимерных алюмосиликатных прекурсоров, также являются их базовые физико-механические характеристики, такие как плотность, дисперсность, твердость, влажность и т.д., которые определяют степень пригодности их использования в исходном состоянии в технологическом процессе: необходимость предварительной подготовки перед непосредственным применением (дробление, помол и т.д.); степень сложности работы в рамках основного производственного цикла (хранение, дозирование, смешение компонентов и др.), что, в итоге, является весьма значимым фактором, который оказывает влияние на энерго- и трудоемкость всего технологического процесса производства в целом.

Так, исследуемые в работе техногенные алюмосиликаты – золы-уноса, в исходном состоянии представляют собой тонкодисперсные порошки с естественной низкой влажностью, не требующие какой-либо предварительной подготовки.

В то же время, природный алюмосиликатный представитель – перлит Мухор-Талинского месторождения, поступает от производителя также с низкой влажностью, но в виде кусков породы средней крупности с размером зерен в диапазоне 1–7 см (рисунок 3.2). В связи с этим, для обеспечения соответствующей степени его пригодности (дисперсности) для применения в технологии геополимерного синтеза, в качестве предварительной подготовки материал был подвержен дроблению в щековой дробилке типа ЩД 6 с загрузочной емкостью 2 л и средней производительностью 200 кг/ч до грубодисперсного состояния и последующему помолу в шаровой мельнице типа РМШ-200, объемом 50 л.



Рисунок 3.2 – Внешний вид поставляемого потребителям перлита

Основные физические параметры зол и перлита после помола в шаровой мельнице, которые будут использованы в дальнейших исследованиях, отражены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Физико-механические характеристики используемого алюмосиликатного сырья

Вид алюмосиликата (Производитель / Месторождение)	Показатель	
	Истинная плотность, кг/м^3	Удельная поверхность, м^2/кг
ЗУ (Новотроицкая ТЭС)	1870	217
ЗУ (Lafarge)	1990	257
ЗУ (Троицкая ГРЭС)	1802	435
ЗУ (Lethabo)	2226	275
ЗУ (Matla)	2280	298
Перлит (Мухор-Талинское)	2380	0,987

Как правило, при рассмотрении материалов в качестве сырья для строительных композитов обычной практикой является их исследование на предмет радиационной безопасности, в большей степени для сырья техногенного происхождения [58, 353, 354] и, в меньшей степени – для природных представителей (в зависимости от геологических особенностей залегания пород).

В связи с этим, используемые в работе алюмосиликатные компоненты: золы-уноса и перлит, были изучены на содержание естественных радионуклидов (ЕРН) согласно ГОСТ 30108-94 [355], по методике измерения активности радионуклидов с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс». Экспериментально полученные результаты ЕРН (таблица 3.4) затем были подвержены оценке в соответствии с Нормами радиационной безопасности (НРБ-99/2009) [356].

Согласно полученным результатам, наиболее высокие показатели ЕРН демонстрируют золы-уноса Lafarge (≈ 232 Бк/кг), Matla (≈ 221 Бк/кг), Lethabo (≈ 204 Бк/кг) и Троицкой ГРЭС (≈ 137 Бк/кг). Минимальный показатель ЕРН среди рассматриваемых материалов демонстрирует перлит Мухор-Талинского месторождения (≈ 103 Бк/кг). Однако, в соответствии с классификацией по ГОСТ 30108-94, все рассматриваемые алюмосиликаты относятся к I классу и, поэтому могут быть без

ограничений использованы для всех сфер строительства.

Таблица 3.4 – Содержание естественных радионуклидов (ЕРН) в используемых видах алюмосиликатного сырья

Вид алюмосиликата (Производитель / Месторождение)	Содержание ЕРН, Бк/кг
ЗУ (Новотроицкая ТЭС)	83,4±21,9
ЗУ (Троицкая ГРЭС)	137,3±0,07
ЗУ (Lafarge)	231,9±41,6
ЗУ (Lethabo)	203,6±15,7
ЗУ (Matla)	221±1,2
Перлит (Мухор-Талинское)	103,4±2,2
Предельно допустимый порог в соответствии с ГОСТ 30108-94	**< 370**

Гранулометрический анализ исследуемых в работе алюмосиликатных компонентов природного и техногенного происхождения был проведен с использованием лазерных анализаторов размера частиц Mastersizer 2000 (на базе лаборатории гражданского строительства «Civil Engineering Laboratoruim», Университета Претории (ЮАР)) и MicroSizer 201 (на базе научно-исследовательской лаборатории синтеза и исследований наносистем секции «Наносистемы в строительном материаловедении» (НСМ) БГТУ им. В.Г. Шухова), ANALYSETTE 22 MicroTec plus (на базе Центр высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова), которые обеспечивают оценку размера зерен в диапазоне от 0,2 до 600 мкм по 40 фракциям исследуемого материала, представляя данные в процентном соотношении.

Гранулометрический анализ дает информацию о размерах частиц и их распределении в исследуемом материале. Эти данные могут быть важными для определения оптимальных условий использования золы-уноса в геополимерных вяжущих. Размеры и распределение частиц могут влиять на свойства геополимеров, включая прочность и структуру материала. Гранулометрический состав в виде кривых распределения для изучаемых зол и перлитового сырья после его дробления в щековой дробилке представлены на рисунках 3.3 и 3.4.

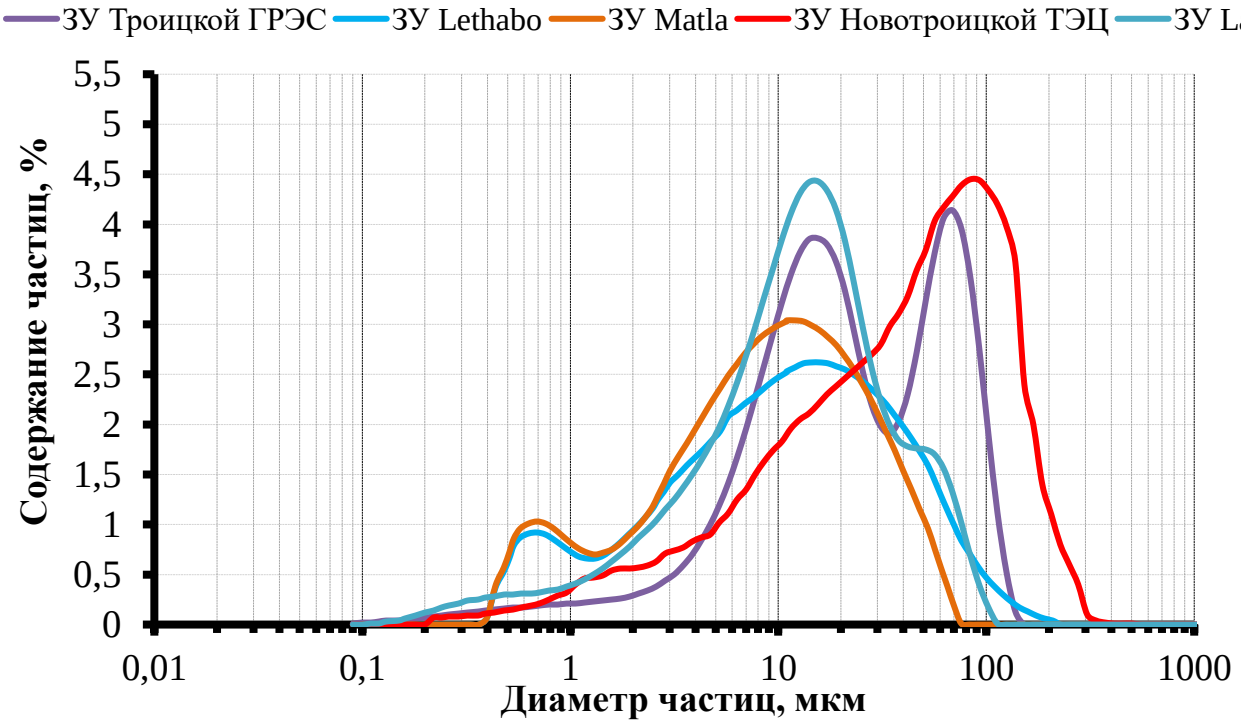


Рисунок 3.3 – Кривые распределения частиц по размерам для исследуемых зол-уноса

Согласно полученным данным гранулометрического анализа, можно отметить следующее:

– такие золы как Lafarge и зола Новотроицкой ТЭС имеют наиболее монодисперсный состав с частицами, распределенными в узком размерном диапазоне. В то же время зола отечественного происхождения содержит более крупные частицы, основной размерный пик наблюдается в области 100 мкм, а преобладающая доля частиц находится на диапазоне 30–118 мкм. При этом, зола Lafarge характеризуется более мелкодисперсным составом, размерный максимум колеблется в пределах отметки 45 мкм. Основная доля частиц (≈ 75 %) приходится на размерный диапазон от 6 до 35 мкм;

– гранулометрические кривые распределения для отечественной золы Троицкой ГРЭС и южноафриканских Lethabo и Matla характеризуются полидисперсным составом с более широким разбросом по размерам частиц. При этом, кривая распределения для золы-уноса Matla выделяется среди кривых этой группы зол, так как она значительнее смещена относительно остальных кривых в диапазон более

мелких размеров с основным размерным пиком в области от 2 до 40 мкм), где сосредоточено около 70 % всего объема частиц, а также характеризуется более равномерным распределением зерен в указанном диапазоне.

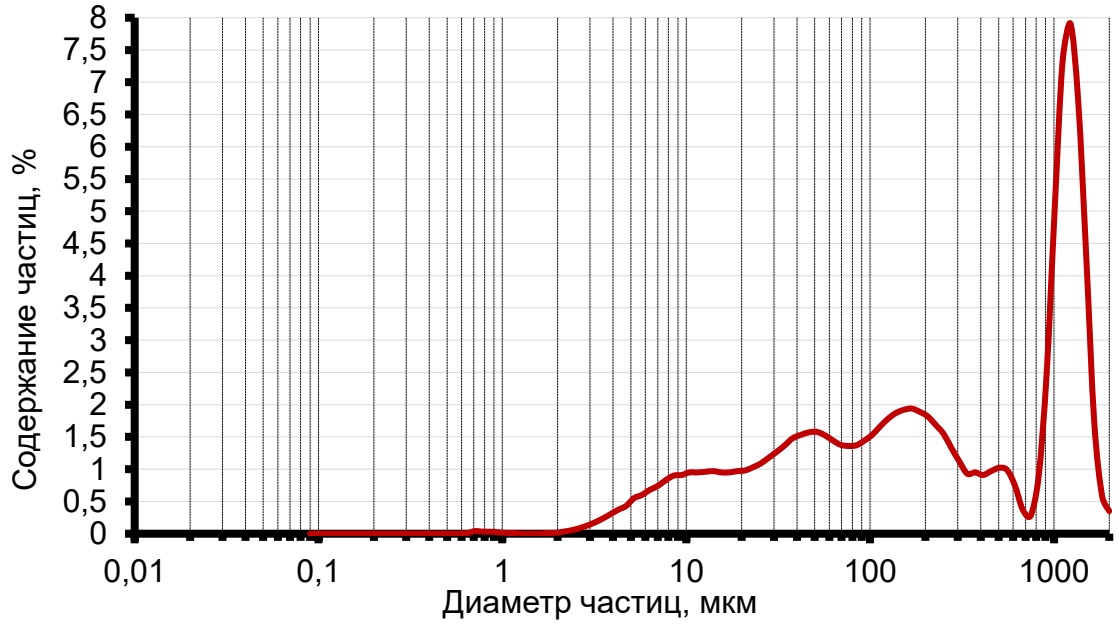


Рисунок 3.4 – Гранулометрический анализ перлита после стадии дробления

Анализируя характер кривых распределения, следует отметить, что золы-уноса Lethabo и Matla по сравнению с другими представителями можно отнести к тонкодисперсным, поскольку более 65 % частиц этих зол сосредоточены в диапазоне 3–60 мкм. При этом, их кривые распределения схожи и расположены в одном размерном диапазоне.

Золы Новотроицкой ТЭС и Троицкой ГРЭС характеризуются более грубой дисперсностью. Для них основное скопление зерен (более 50 %) идентифицируется в более широком размерном диапазоне 10–200 мкм.

На основании приведенных результатов грануломерии для рассматриваемых зол можно отметить, что для всех пяти представителей техногенных алюмосиликатов основной диапазон гранулометрического распределения приходится на область от 2 до 400 мкм с ярко выраженным смещением основных пиков в область больших значений для золы Новотроицкой ТЭС (в большей степени) и золы Троицкой ГРЭС (в меньшей степени).

Характер кривой для перлита после дробления в щековой дробилке (рисунок 3.4) демонстрирует его полидисперсность в широком размерном диапазоне: 1–2000

мкм. Для кривой характерен один размерный пик в области 1000–1300 мкм. Основное сосредоточение зерен перлита (более 50 %) приходится на интервал от 66 до 1300 мкм. При этом доля частиц самой мелкой фракции (до 1 мкма) не превышает 10–12 %.

Таким образом, приведенные характеристики алюмосиликатного сырья техногенного и природного происхождения позволяют заключить следующее: рассматриваемые компоненты в качестве основного геополимерного сырья, представляют собой дисперсные алюмосиликаты кислого состава (или низкокальциевые) с низкой степенью радиационной опасности, что в полной мере соответствует требованиям для производства геополимеров в строительной сфере.

Однако, сравнивания кривые используемых зол и перлита важно отметить, что перлит после дробления резко выделяется, в среднем, более крупным размером частиц. В связи с этим, для обеспечения равных условий дальнейшего сравнения эффективности использования выбранных алюмосиликатов в синтезе геополимерных систем, было принято решение более тонкого измельчения перлита до дисперсности, сопоставимой с зольными аналогами с целью его механоактивации.

Принято считать, что обработка минеральных компонентов методом механоактивации стоит в ряду наиболее дорогостоящих стадий, иногда применяемых в качестве предварительной подготовки сырьевых материалов в строительной отрасли в тех случаях, где требуется обеспечение исходному компоненту тонкодисперсного состояния.

Увеличение дисперсности сырья обычно положительно влияет на его физико-механические свойства, так как приводит к разрыву структурных связей и образованию дефектных зон. Так, при получении традиционного клинкерного цемента, его зерна, подвергнутые механоактивации, характеризуются повышенной реакционной способностью, что позволяет в значительной степени интенсифицировать химическое взаимодействие минеральной составляющей и воды, т.е. активизировать гидратационный процесс. Это способствует формированию более прочного каркаса цементного камня. Надо полагать, что подобное явление распространяется для большинства представителей неорганического сырья в различных минеральных вяжущих системах, в том числе, и геополимерах.

В связи с этим, среди ключевых параметров сырья, характеризующегося грубой дисперсностью в исходном состоянии, но применяемого в тонкодисперсном виде в производственном процессе, является его размолоспособность. Это связано с тем, что стадия измельчения, как правило, вносит значительный вклад в энергоемкость и временные затраты на весь производственный процесс в целом и, как следствие, на стоимость конечного продукта.

Принято считать, что размолоспособность горных пород зависит от ряда физико-механических параметров, в том числе, истинной плотности и твердости. Чем выше этот показатель у породы, тем выше ее устойчивость в внешним механическим воздействиям, и, поэтому, тем ниже ее размолоспособность. Так, например, для силикатов ультраосновного и основного состава, таких как базальт, габбро, характерна высокая истинная плотность – более 2900 кг/м^3, твердость породообразующих минералов по шкале Мооса – 6–7 и, как следствие, низкая степень размолоспособности. Также породы глубинного залегания с кислым составом, типа гранита, с истинной плотностью ≈ 2500–2600 кг/м^3, с твердостью породообразующих минералов по шкале Мооса – 6–7, характеризуются средней степенью размолоспособности. Горные породы, имеющие поверхностные залежи, среди которых следует отметить перлитовую породу, характеризуются наиболее низкой истинной плотностью среди вышеупомянутых (≈ 2300 кг/м^3), а также твердостью породообразующих минералов по шкале Мооса в пределах 5–6 баллов. В этой связи логично предположить, что в этом ряду перлит Мухор-Талинского месторождения характеризуется наиболее высокой размолоспособностью.

С целью оценки размолоспособности исследуемой перлитовой породы была изучена кинетика помола (изменения дисперсности во времени). Для этого была проведена серия помолов с применением трех разных видов диспергирующих устройств, основные характеристики которых представлены на рисунке 3.5.

Механоактивация перлита в разных агрегатах осуществлялась в течение равного временного интервала: 4 часа с интервалом в 30 минут между контрольными замерами удельной поверхности ($S_{уд}$).

Для определения удельной поверхности измельчаемого перлита применялся метод воздухопроницаемости, реализованный на многофункциональном измери-

тельном приборе ПСХ-12 (SP) (на базе научно-исследовательская лаборатория кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова). Всего было замерено восемь контрольных точек. Полученные данные кинетики помола отражены на рисунках 3.6 и 3.7.

Наименование	Планетарная мельница типа МП/0,5	Шаровая валковая мельница типа МЛ-1му	Вибрационный истиратель чашечного типа ИВ-1
Описание	• Объем мельницы – 4 стакана по 0,5 л; • Вместимость – 2/3 от максимального объема с учетом массы измельчающих тел; • Общая масса загрузки одного стакана – 120 грамм.	• Объем барабана – 1 л; • Вместимость барабана – 2/3 от общего объема с учетом объема измельчающих тел; • Масса загрузки материала – 500 грамм.	• Объем мельницы – 400 см^3; • Вместимость мелющей емкости – 1/20–1/8 от общего объема без учета объема измельчающих тел; • Объем загрузки материала – 20–50 см^3.

Рисунок 3.5 – Тип и характеристики диспергирующих устройств, используемых для механоактивации перлита

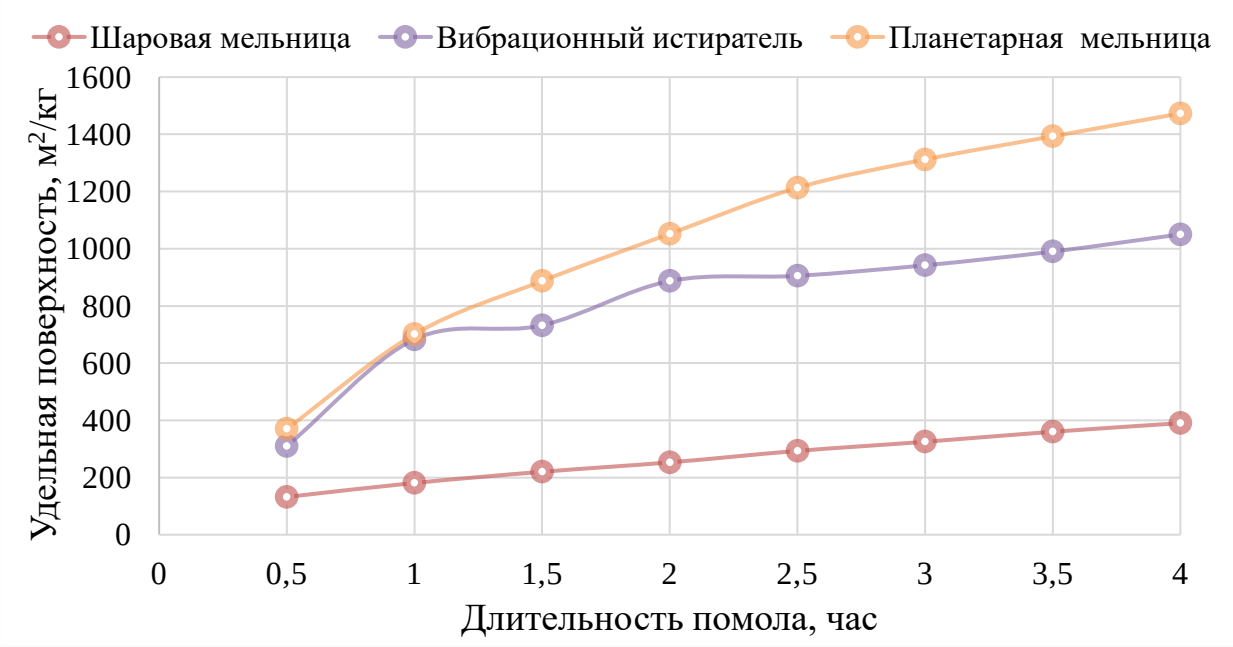


Рисунок 3.6 – Кинетика помола перлита в зависимости от типа диспергирующего устройства

Результаты кинетики помола перлита Мухор-Талинского месторождения (рисунок 3.6) продемонстрировали, что максимальный прирост параметра $S_{уд}$

наблюдается на временном интервале от 30 минут до 2,5–3 часов и колеблется в пределах от 1,2 до 2,3 раз в зависимости от вида диспергируемого устройства.

После 2,5–3 часов помола интенсивность прироста параметра $S_{уд}$ через каждые 30 мин помола в вибрационном истирателе заметно замедляется и составляет не более 5–6 % с общим приростом удельной поверхности во временно́м интервале от 2,5 до 4 часов помола – до 16 %. Однако, при механоактивации перлита в шаровой и планетарной мельницах, соответственно, снижение прироста $S_{уд}$ наблюдается в меньшей степени: прирост через каждые 30 мин помола составил 8–10 % и 6–8 %; общий прирост удельной поверхности во временно́м интервале от 2,5 до 4 часов помола – 33 % и 21 %, соответственно.

Анализируя данные кинетики помола (рисунок 3.6, таблица 3.5), можно заключить, что показатели удельной поверхности перлита, после помола: от 30 минут до 2,5 часов, в планетарной мельнице и вибрационном истирателе достигли 905 и 1213 м^2/кг, соответственно, что более чем в 3 раза превышает данные для шаровой мельницы – 293 м^2/кг.

При этом, после помола в течение 4 часов эта тенденция остаётся неизменной (таблица 3.5). Кроме того, после 4-х часового помола перлита в планетарной мельнице был выявлен коагуляционный эффект (образование округлых агрегатов части).

Таблица 3.5 – Характер изменения $S_{уд}$ перлита
в зависимости от длительности помола

Время помола, ч	Удельная поверхность, м^2/кг		
	Шаровая мельница	Вибрационный истиратель	Планетарная мельница
0,5	132	310	370
1	181	683	701
1,5	220	732	887
2	253	887	1052
2,5	293	905	1213
3	325	942	1312
3,5	360	990	1393
4	390	1050	1473

Таким образом, после 4 часов помола перлита показатели $S_{уд}$ в зависимости от диспергирующего устройства по мере увеличения распределились в следующей последовательности: 390 м^2/кг (шаровая мельница) → 1050 м^2/кг (вибрационный истиратель) → 1473 м^2/кг (планетарная мельница).

С целью анализа характера механоактивации перлита на разных типах диспергирующих устройств в аспекте размерного распределения частиц в рамках исследования был использован метод лазерной гранулометрии, с помощью которого производился анализ частиц перлита после каждых 60 минут механоактивации (рисунок 3.7).

Характер полученных гранулометрических кривых распределения (рисунок 3.7) позволяет выявить, что после первых 60 минут механоактивации перлита в таких помольных агрегатах как вибрационный истиратель и планетарная мельница, максимальный размер частиц материала составляет не более 70 мкм (рисунок 3.7 *а, в*). Измельчение перлита с продолжительностью до двух часов инициирует уменьшение размерного диапазона распределения: до 35 и 50 мкм для планетарной мельницы и истирателя, соответственно, что подтверждается заметным смещением гранулометрической кривой в сторону меньших значений. При последующей механоактивации от 2 до 4 часов смещение кривых распределения для этих мелющих агрегатов менее заметно (рисунок 3.7 *а, в*). Это свидетельствует о том, что при увеличении длительности механоактивации в этих мелющих агрегатах содержание тонкодисперсной фракции в составе перлита возрастает.

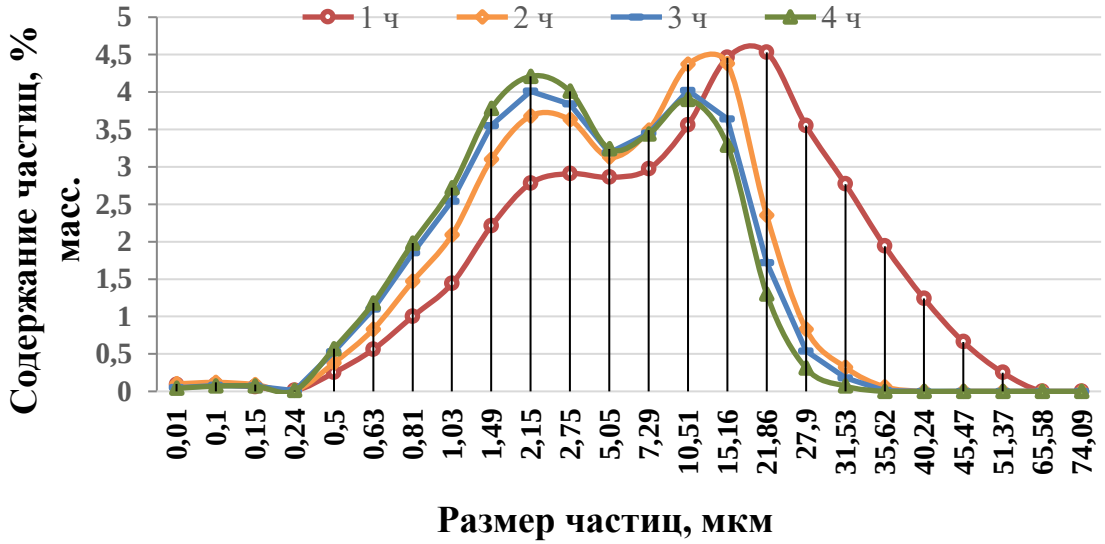
По кривым распределения для перлита относительно планетарной мельницы и истирателя можно сделать следующие заключения:

– планетарная мельница: после 60 минут помола около 90 % перлитовых зерен располагаются в размерном диапазоне, не превышающем 25 мкм. Оставшаяся часть имеет размерность до 50 мкм;

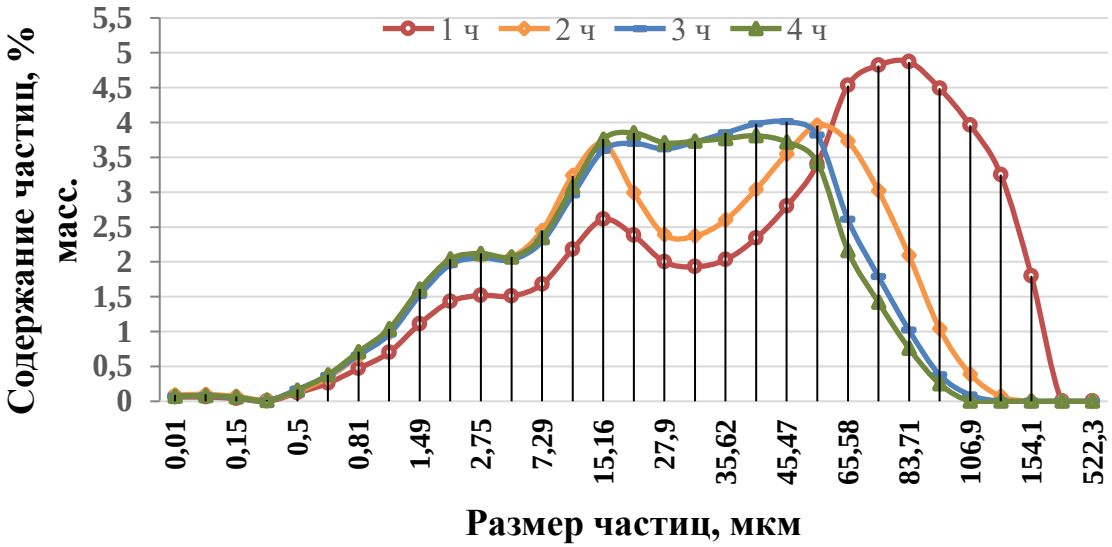
– вибрационный истиратель: после 60 минут измельчения концентрация тонкодисперсной фракции перлита (до 25 мкм) не превышает 70 %. Оставшаяся часть зерен находится в размерном диапазоне 25–100 мкм;

– для обоих мелющих агрегатов механоактивация перлита на протяжении 4 часов приводит к практически полному измельчению частиц (≈99 %) до средних размеров 4–7 мкм, где максимальный размер зерен не превышает 25 мкм.

а



б



в

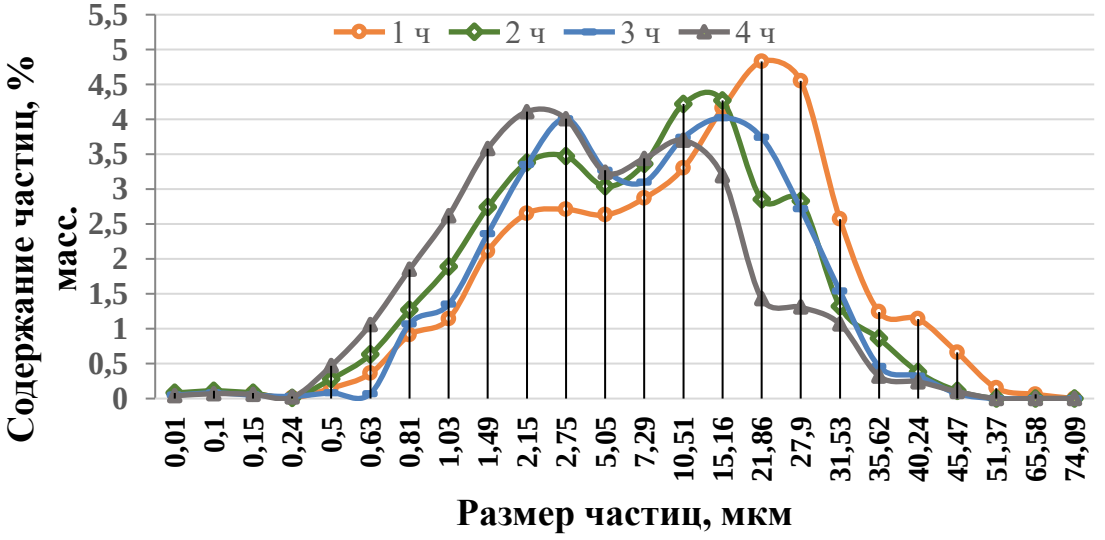


Рисунок 3.7 – Распределения частиц перлита по размерам в зависимости типа диспергирующего устройств на разных стадиях механоактивации:

а – планетарная мельница; *б* – шаровая мельница; *в* – вибрационный истиратель

В свою очередь, гранулометрическое распределение частиц перлита, механоактивированного в шаровой мельнице несколько отличается. После 60 минут механоактивации в этом агрегате перлит содержит в своем составе частицы с максимальной размерностью, не превышающей 520 мкм. При дальнейшей диспергации это значение снижается до 150, 100 и 96 мкм после 2-х, 3-х и 4-х часового помола, соответственно (рисунок 3.7 *б*). При этом левая часть кривых распределения после 2-х часов измельчения практически неизменны. Смещение левой части кривой распределения в область меньших размеров, т.е. рост концентрации тонкодисперсной фракции, имеет место лишь в первые 120 минут измельчения. Последующее механоактивационное воздействие на зерна не вызывает их разрушения и, таким образом, дальнейшего уменьшения их размера (рисунок 3.7 *б*).

Оценка характера изменения распределения зерен перлита по размерам на разных стадиях механоактивации в шаровой мельнице (таблица 3.6) позволило сделать следующие выводы:

– после измельчения перлита в течение 60 минут, доля тонкодисперсной фракции составляет не более 41 %. Концентрации зерен в размерных диапазонах 25–100 и 100–1000 мкм составили ≈ 41 % и более 25 %, соответственно;

– в результате 4-х часовой механоактивации концентрация тонкодисперсной составляющей – не более 70 %, со средним размером в общем объеме в пределах 15–20 мкм. При этом, доля зерен в диапазоне 50–100 мкм насчитывает примерно 7 %.

Таким образом, на основании данных удельной поверхности и гранулометрического анализа выявлено, что наибольшей эффективностью с точки зрения механоактивации по отношению к используемому перлиту обладает планетарная мельница. Наименее эффективной в этом случае проявила себя шаровая мельница. обеспечивающая более интенсивный процесс размола перлита.

В то же время, несмотря на полученные данные по диспергируемости перлита, визуальный анализ механоактивированных порошков продемонстрировал, что в процессе измельчения перлита в таких агрегатах как планетарная мельница и вибрационный истиратель, материал приобретает серый окрас (рисунок 3.8).

Основным предположением по отмеченному феномену является попадание в измельчаемый материал частиц футеровки и мелющих тел диспергирующего агрегата в виде намола.

Таблица 3.6 – Характер изменения распределения перлитовых зерен по размерам на разных типах помольного оборудования в зависимости от длительности механоактивации

Время помола, ч	Шаровая мельница				Вибрационный истиратель			Планетарная мельница		
	Размер частиц, мкм									
	≤ 25	25–50	50–100	100–1000	≤ 25	25–50	50–100	≤ 25	25–50	50–100
	Содержание частиц, % масс.									
1	33	13	28	26	68	19	13	90	10	0
2	62	19	15	4	88	12	0	98	2	0
3	70	22	8	0	99	1	0	99	1	0
4	70	23	7	0	99	1	0	99	1	0



а *б* *в*

Рисунок 3.8 – Окраска перлитового порошка после измельчения на различных помольных агрегатах:

а – планетарная мельница; *б* – вибрационный истиратель; *в* – шаровая мельница

Для проверки выдвинутого предположения образцы перлита, механоактивированного в течение 1 и 2 часов во всех трех мелющих агрегатах были изучены на предмет их химического состава с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 3.7).

Согласно приведенным данным в таблице 3.7, отчетливо прослеживается увеличение содержания оксида железа при помоле в планетарной мельнице и вибрационном истирателе после часового механоактивационного воздействия на 54 и

21 %, соответственно; после 2-х часового помола – на 69 и 36 %, соответственно.

Таблица 3.7 – Изменение химического состава перлитового порошка, в зависимости от времени помола и типа мелющего агрегата

Время помола	Содержание оксидов, % масс.								Примечание
*	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	Fe/Al	–
	71,97	16,34	4,43	4,63	1,07	0,872	0,74	0,61/8,45	
Планетарная мельница									Примечание
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	Fe-ионы	
1 час	71,96	16,22	4,24	4,25	0,77	1,36	0,42	0,94	Увеличение Fe-ионов на 54 %
2 часа	71,88	16,3	4,09	4,1	0,73	1,47	0,37	1,03	Увеличение Fe-ионов на 69 %
Вибрационный истиратель									Примечание
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	Fe-ионы	
1 час	71,98	16,32	4,41	4,60	0,93	1,05	0,59	0,74	Увеличение Fe-ионов на 21 %
2 часа	71,94	16,3	4,37	4,60	0,90	1,19	0,55	0,83	Увеличение Fe-ионов на 36 %
Шаровая мельница									Примечание
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	Al-ионы	
1 час	71,98	16,38	4,11	4,46	0,97	0,89	0,57	8,53	Увеличение Al-ионов на 0,8 %
2 часа	72	16,42	4,08	4,38	0,93	0,93	0,49	8,61	Увеличение Al-ионов на 2 %

В то же время, при механоактивации в шаровой мельнице вариаций в составе перлита по Fe-ионам не прослеживается, но отмечается увеличение содержания оксида Al_2O_3 по сравнению с немолотым перлитом. Однако, это увеличение весьма незначительно и составляет 0,8 % и 2 % после 1 и 2 часов механоактивационного воздействия, соответственно. Этот, вероятнее всего, также вызвано эффектом намола от уралитовой футеровки и мелющих тел используемой шаровой мельницы.

Факт присутствия металлического намола в составе механоактивированного

перлита в планетарной мельнице и вибрационном диспергаторе в значительном количестве (≈ до 70 %) позволяет предположить возможное негативное влияние этого инородного включения на поведение перлита в процессе геополимерного синтеза. Это дает основание в качестве мелющего агрегата для подготовки перлита на будущих этапах исследования использовать шаровую мельницу, несмотря на ее меньшую эффективность.

Таким образом, анализ основных химических, гранулометрических и физико-механических характеристик исследуемых техногенных (золы-уноса) и природных (перлит) алюмосиликатов позволил установить их соответствие ключевых критериям эффективности для синтеза геополимеров и, как следствие, пригодность для дальнейшего использования в работе.

3.2 ФРГ алюмосиликатного сырья как фактор реакционной способности геополимерной системы

Несмотря на соответствие исследуемых алюмосиликатов по химическим и физико-механическим свойствам требованиям, предъявляемым к сырью для синтеза геополимеров, не менее значимыми являются параметры фазово-размерной гетерогенности (ФРГ), которые необходимо учитывать в аспекте получения геополимерный систем. Это предположение находится в соответствии с данными, приведенными в главе 2.3, где одним из ключевых критериев эффективности алюмосиликатного сырья, применяемого для геополимерного синтеза, является его фазово-минеральный состав, т.е. соотношение доли кристаллической составляющей к доле аморфной фазы или стеклофазы. Кроме того, с точки зрения формирования структуры геополимеров, морфологические характеристики исследуемых алюмосиликатов являются одними из ключевых.

Исследование микроструктурных особенностей исследуемых алюмосиликатов, осуществлялось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующих электронных микроскопов высокого разрешения JEOL JSM-840 SEM (Japanese Electron Optics Laboratory Co. Ltd, Япония) (исследования проводились в лаборатории гражданского строительства (Civil Engineering Laboratoruim), Университета Претории (ЮАР)) и TESCAN MIRA 3, FesSem

(Tescan, Чехия) (на базе Центр высоких технологий (ЦТ) БГТУ им. В.Г. Шухова), работающих в режиме высокого вакуума (InBeam) с использованием катода Шоттки высокой яркости. Напыление образцов осуществлялось золотом и хромом, соответственно.

Изучение фазово-минерального состава используемого алюмосиликатного сырья производилось методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра модификации ДРОН-3 и рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова), с использованием излучения Co-анода.

Количественный фазово-минеральный состав твердофазных компонентов (в масс. %) определялся при помощи полнопрофильного расчета, с использованием программ FullProf и DDM v.1.95e [357, 358].

На основании приведенной в главе 3.1 информации, описывающей технологические особенности получения (в случае техногенного сырья – зол-уноса) или особенности происхождения (в случае с природным сырьем – перлитом), используемые в работе алюмосиликатные сырьевые материалы характеризуются либо скрытокристаллической структурой (перлит), либо содержанием высокой концентрации стеклофазы (золы-уноса). Эти параметры ФРГ в обоих случаях являются причинами возникновения на РФА-профилях комплексной фоновой линии, для которой, в большинстве случаев довольно сложно обеспечить корректную аппроксимацию данных в процессе реализации полнопрофильного количественного РФА с применением существующего алгоритма по методу Ритвельда с помощью программы FulProf. В связи с этим, во избежание необходимости вовлечения в расчетный процесс фоновой составляющей на РФА-профиле, при проведении количественного полнопрофильного рентгенофазового анализа для сырьевых алюмосиликатных компонентов, а также консолидированных геополимерных систем на их основе в рамках исследования осуществлялось использование алгоритма Derivative Difference Minimization в программе DDM, позволившее произвести более точный расчет состава минеральных фаз в исследуемых материалах [359]. В основу используемого алгоритма заложен принцип минимизации или «сглаживания» отдельно взятых производных величин разностной кривой (т.е. уменьшения

ее осцилляций), полученной как результат сопоставления РФА-спектров расчетным и экспериментальным способом.

3.2.1 Особенности ФРГ алюмосиликатного сырья аморфной структуры

Морфоструктурные особенности зол-уноса

На основе анализа микроструктуры, проведенного с помощью РЭМ, изучаемые золы представляют собой полидисперсные порошки с частицами различной природы и, как следствие, формы и морфологии поверхности, с размерным диапазоном от нескольких единиц до 75 мкм (рисунок 3.9).

Сферические стекловидные частицы с ровной поверхностью составляют основу всех зол-уноса. В тоже время их количество значительно разниться для продуктов отечественного (рисунок 3.9, а, б) и зарубежного производства (рисунок 3.9, в–д). Такое различие может быть обусловлено набором следующих факторов: исходная дисперсность сжигаемого топлива; технология сжигания и температурные особенности; содержание в топливном сырье глинозема или глинистых, а также высококремнеземистых минералов, таких как кварц и полевые шпаты; особенности фракционирования и удаления зольной пыли и др. Как показывают результаты элементного анализа сферических частиц, проведенного в рамках данного исследования, а также в соответствии с работами других ученых [346], золы-уноса, представленные широкой производственной географией, схожи по химическому составу (рисунки 3.10, 3.12), несмотря на значительные различия по соотношению основных элементов в золах (таблица 3.8).

Обзор литературных данных о фазово-морфологических особенностях зол-уноса ТЭС [11, 345], свидетельствует о том, что благодаря особенностям технологии сжигания угольного топлива, образующийся побочный зольный продукт содержит в своем составе рентгеноаморфную составляющую или стеклофазу, концентрация которой в значительной степени зависит от особенностей сжигаемого угольного топлива, а также параметров самой технологии сжигания.

Кроме того, полученные РЭМ-снимки позволяют выявить, что некоторая доля сферических зольных образований характеризуется полым строением, имеются внутренние пустоты (рисунок 3.11). Такие полые микросферы могут обладать

особыми свойствами и применением в различных областях. Кроме того, в золе присутствуют "шарики", которые содержат в себе меньшие сферы (рисунки 3.10, *в*; 3.13, *в*).

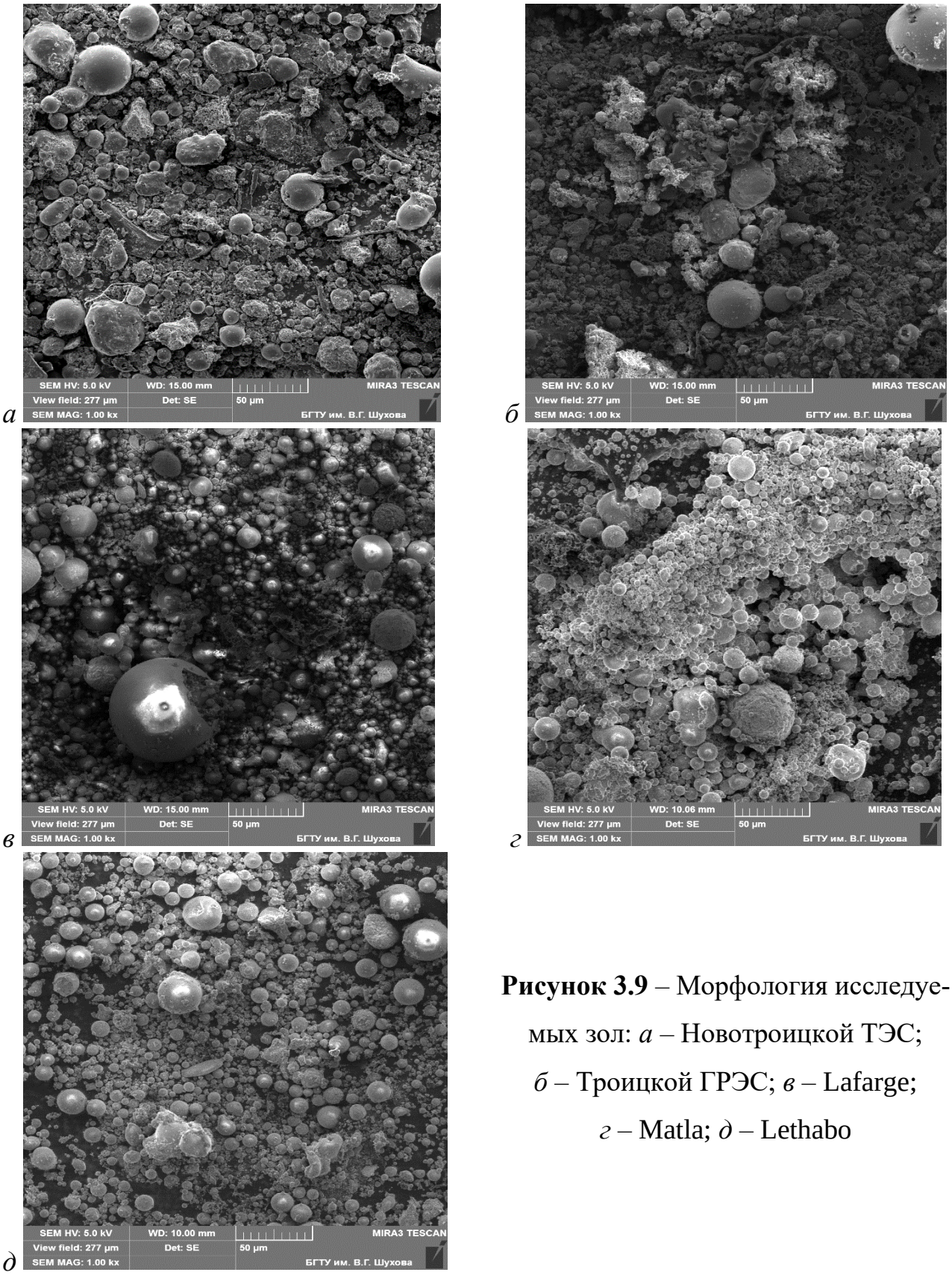


Рисунок 3.9 – Морфология исследуемых зол: *а* – Новотроицкой ТЭС; *б* – Троицкой ГРЭС; *в* – Lafarge; *г* – Matla; *д* – Lethabo

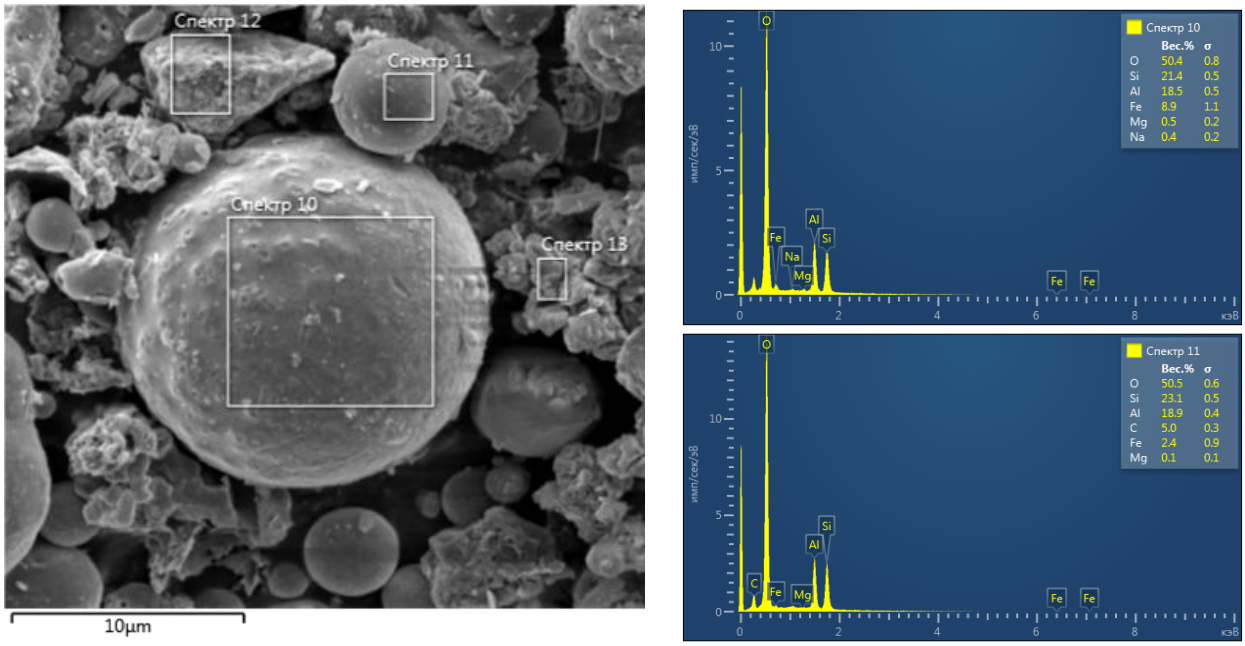


Рисунок 3.10 – Элементный состав материала зольных микросфер

Такая структура указывает на сложные процессы образования микросфер во время сжигания топлива при высоких температурах. На микрофотоснимках можно отследить, что полые зольные сферы характеризуются разбросом по толщине стенок, и, как правило, это находится в прямой зависимости от диметра сферического образования. Это может влиять на механические свойства золы-уноса и степень ее устойчивости к различным внешним воздействиям.

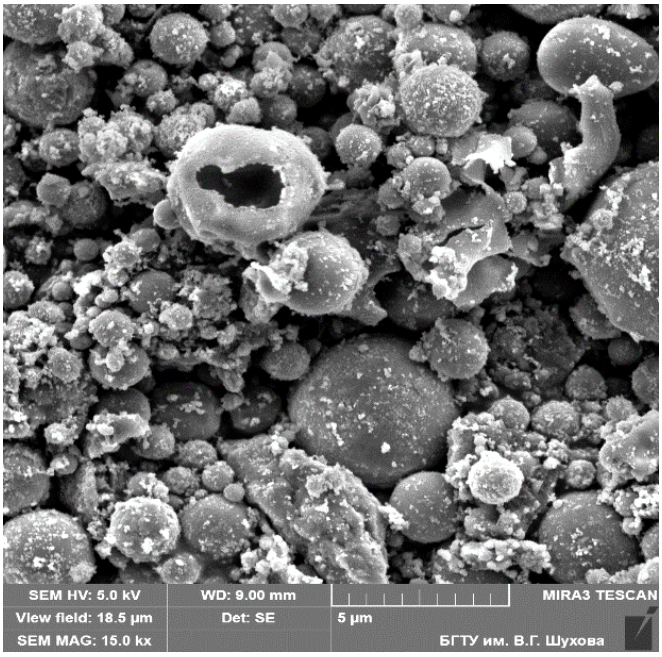


Рисунок 3.11 – Структура полых сфер в золах

Необходимо отметить, что исследование микроструктурных особенностей зол-уноса ТЭС важно для понимания и оптимизации процессов сжигания твердого топлива и управления образующимися отходами. Такие исследования могут способствовать разработке более эффективных методов использования и утилизации золы-уноса, что имеет большое значение с точки зрения воздействия на окружаю-

щую среду, а также эффективного использования ресурсов топливно-энергетического комплекса.

Обнаружение на поверхности некоторых частиц «вспученных» форм с характерными губчатыми структурами указывает на процессы фазообразования при высоких температурах с выделением большого количества пузырьков (рисунки 3.9, *б*; 3.15, *б*). Это свидетельствует о сложности и разнообразии химических и физико-химических процессов, происходящих во время сжигания топлива.

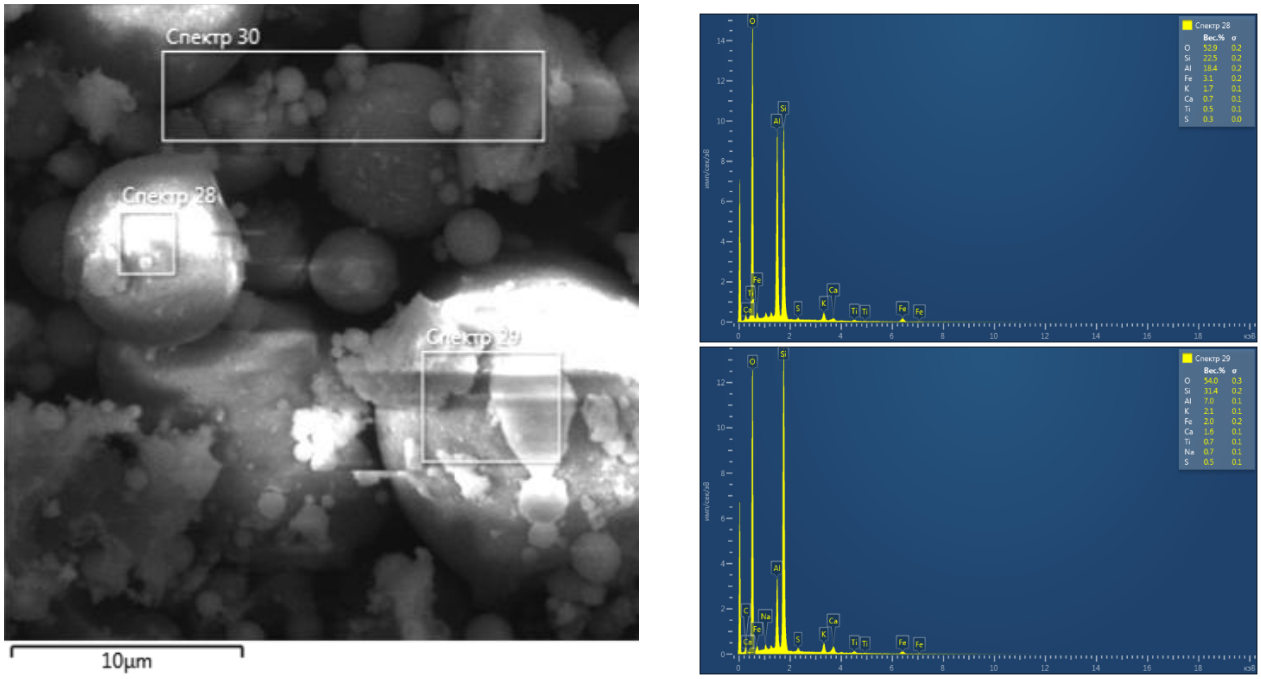
Интересным фактом является наличие на поверхности зол минеральных образований различного элементного состава (рисунок 3.12). По-видимому, эти образования представляют собой рентгеноаморфные алюмосиликатные структуры неправильной формы, для которых наблюдаются колебания в процентном содержании основных элементов, таких как кислород (O), кремний (Si) и алюминий (Al) (рисунок 3.12, *а*). Это может указывать на разнообразие химического состава исходного угольного сырья и условий образования этих микросфер.

Столь очевидная неоднородность в микроструктуре может быть обусловлена различными факторами, такими как состав исходного топлива, температура и режим сжигания, а также иные технологические параметры процесса. Кроме того, важным технологическим фактором является степень очистки газовых выбросов и удаления пылевидных зол, которые могут повлиять на формирование инородных структур на поверхности микросфер.

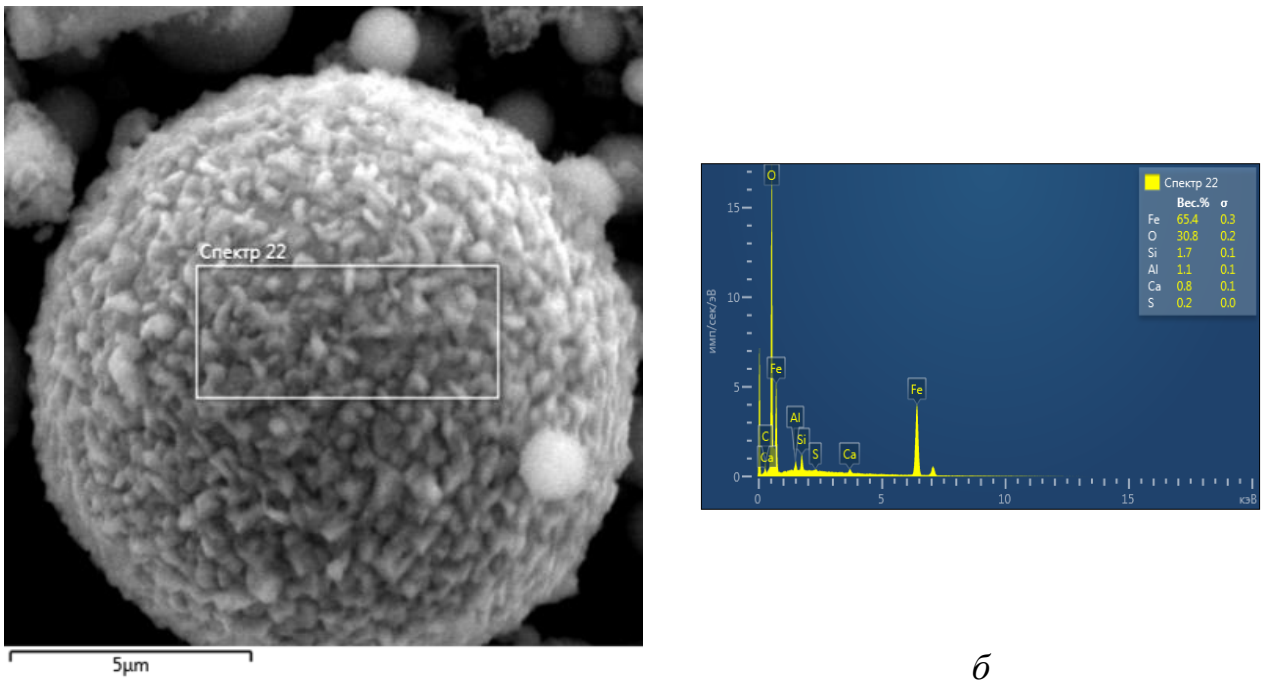
Исследование микроструктурных особенностей золы-уноса и анализ их химического и элементного составов является сложной задачей, но это важный этап для понимания процессов сжигания твердого топлива и управления его отходами.

Минеральные фазы на поверхности микросферы, представленные на рисунке 3.12, визуально напоминают фрагменты обломочного материала, случайным образом распределенного по поверхности микросферы. Следует отметить, что в составе зол-уноса встречаются микросферы, поверхностный слой которых полностью представлен железосодержащими минеральными фазами. Визуально, такие микросферы имеют более шероховатую поверхность, как представлено на рисунке 3.12, *б*. На основании данных минерального состава, упомянутые поверхностные образования представлены магнетито- и гематитоподобными фазами кристаллической

структуры, четко фиксируемые методом рентгеновской дифракции.



а



б

Рисунок 3.12. – Элементный состав минеральных фаз на поверхности зольной микросферы в составе золы-уноса Lafarge:
а – алюмосиликатные фазы; *б* – железосодержащие фазы

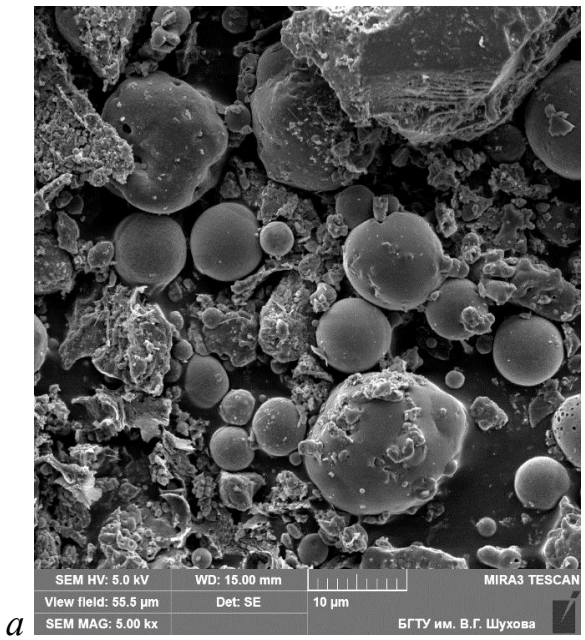
С помощью рентгеноспектрального анализа было выявлено, что формирование железосодержащих минеральных фаз на поверхности микросфер в большей степени характерно для продуктов зол-уноса, производимых в США, как показано на примере золы-уноса Lafarge.

Анализ микрофотоснимков позволяет отметить, что алюмосиликатная составляющая микросфер не имеет видимых признаков кристалличности, что позволяет предположить, что она, в основном, имеет рентгеноаморфное или полностью аморфное (стекловатое) строение. Причем, эта особенность превалирует в частицах зол и доминирующим образом представлена во всех изучаемых образцах зол-уноса в сравнительно одинаковом количестве (рисунок 3.13). В целом, минеральная составляющая зол представляет собой отдельные частицы и их конгломераты иррегулярной формы, сформировавшиеся в результате частичного спекания микросфер или других фаз кремнеземного состава, приведенных в аморфное состояние за счет спекания глинистых минералов таких как каолинит, иллит, монтмориллонит и др. Довольно развитая поверхность и широкий гранулометрический диапазон от 200 нм до 10 мкм у представленных зол-уноса объясняется различным генезисом и условиями сжигания угля.

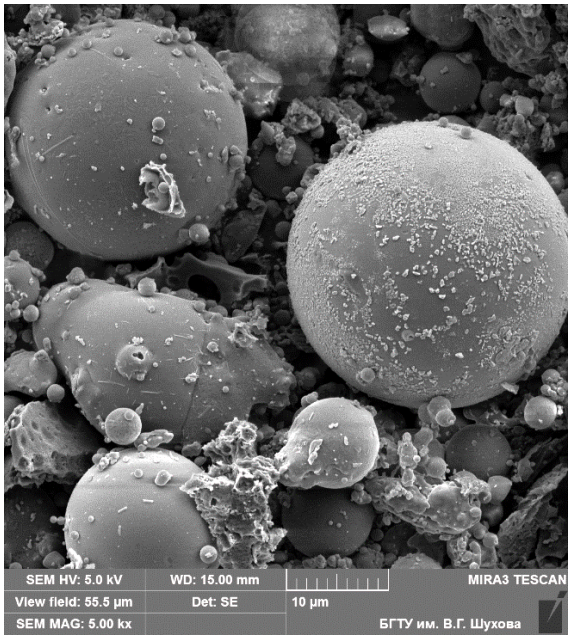
Учитывая тот факт, что основная масса рентгеноаморфных микросфер в золах-уноса – это сравнительно крупные частицы размером около 10 мкм, их химическое взаимодействие со щелочью представляет собой длительный процесс, который протекает во время и после твердения геополимерного вяжущего, необходимо отметить, что наличие и доля алюмосиликатных микросфер является потенциальным компонентом в золах-уноса, который будет длительно реагировать в щелочной среде, чтобы сформировать необходимые полимеризационные связи кремнеалюмокислородных фрагментов и, таким образом, способствовать инкрементальному упрочнению структуры геополимербетона.

Доля минеральных частиц в золе с высокой дисперсностью до 1–2 мкм и развитой удельной поверхностью, также составляет довольно высокий процент (рисунок 3.13). Как правило, эта тонкодисперсная аморфная фракция тонким слоем покрывает зольные сферы и конгломераты.

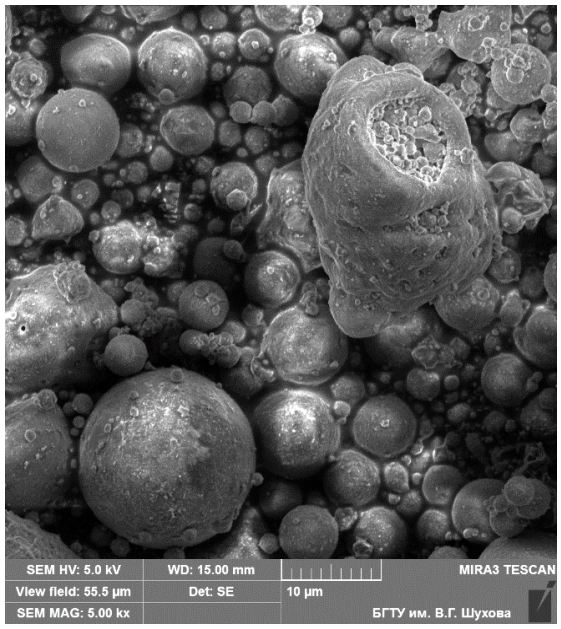
Сферические частицы, на поверхности которых равномерно распределена рентгеноаморфная минеральная пыль, являются наиболее предпочтительными с точки зрения реакционной способности в высокощелочной среде.



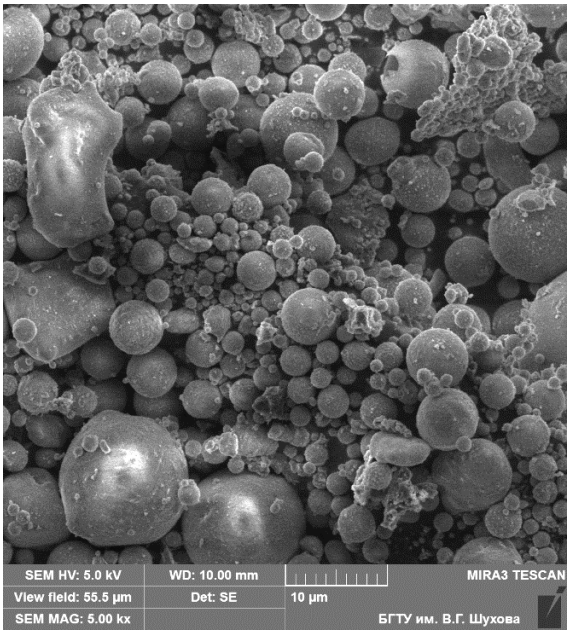
а



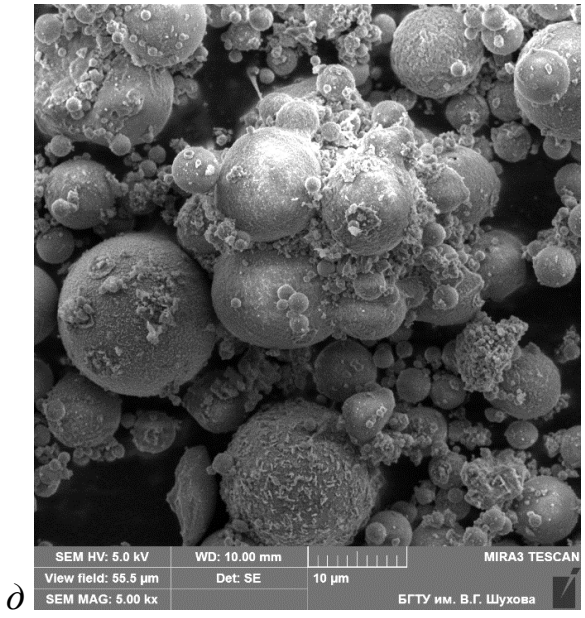
б



в



г



д

Рисунок 3.13 – Морфология и распределение тонкодисперсной фракции в золах различного производства: *а* – Новотроицкой ТЭС; *б* – Троицкой ГРЭС; *в* – Lafarge; *г* – Matla; *д* – Lethabo

Кроме того, с учетом подобной комплексности сферических зольных зерен, в процессе геополимерного синтеза особенности контактной зоны между этими сферическими элементами и продуктами уже прореагировавших компонентов золы-уноса со щелочным активатором будут являться основополагающим фактором формирования прочностных характеристик матрицы геополимерного композита.

Благодаря этим морфологическим и гранулометрическим характеристикам, алюмосиликатная часть зол-уноса в виде зольных частиц с тонкой фракцией на поверхности – это продукт с потенциально высокой химической реакционной способностью по отношению к щелочным реагентам при геополимерном синтезе, что во многом будет определять кинетику формирования геополимерного каркаса, а также конечные прочностные характеристики получаемого геополимера.

В связи с этим, геополимерные композиты, синтезированные с использованием исследуемых зол-уноса с развитыми структурно-морфологическим характеристиками, гипотетически, будут обладать наиболее благоприятными физико-механическими и прочностными показателями ввиду формирования матрицы с более компактной и однородной структурой. В данном случае вероятность формирования монолитной структуры достаточно высока за счет того, что процессы полимеризации будут протекать в том числе и на развитой поверхности зольных микросфер.

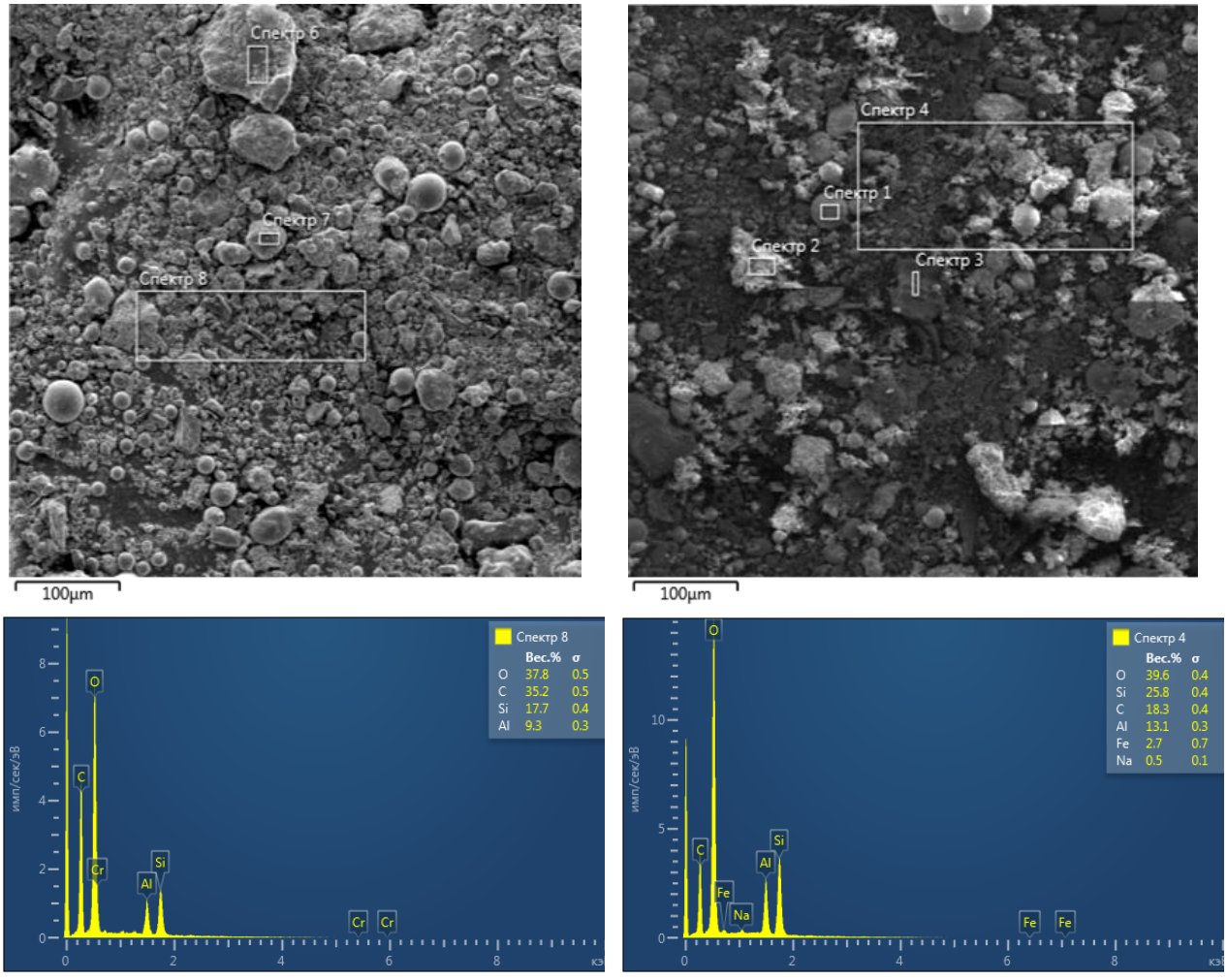
Многочисленные РЭМ-снимки, приведенные в этой главе для исследуемых зол, подтверждают, что предпочтительные для геополимерного синтеза особенности структур, наиболее характерны для зол-уноса Южно-Африканского производства – Matla и Lethabo (рисунки 3.13*, г, д,* соответственно).

Элементный состав стеклофазы зол-уноса

Элементный состав, рассмотренный на примере исследуемых зол-уноса отечественного производства, подтверждает рассуждения об особенностях их минерального и компонентного составов. Как показано на рисунке 3.14, атомы кислорода, кремния и алюминия являются доминирующими элементами, представленные в различном соотношении не только в общей массе зольного продукта, но и в отдельной взятой минеральной фазе золы. Данное наблюдение может

говорить о том, что в структуре золы, как техногенного сырья, некоторые фрагменты кремне- и (алюмо-) кислородных соединений могут находиться в своем оригинальном состоянии, представленные каркасной, слоистой, цепочечной и другими с различной степенью полимеризации структурами. Эти особенности и будут определять химическую стойкость и кинетику растворения алюмосиликатных минеральных фаз в высокощелочной среде.

Результаты элементного анализа зол (рисунок 3.14) также показали значительное содержание углерода несгоревшего в процессе сжигания угля. Скопления углеродсодержащих образований представлены в виде монолитных фрагментов разнообразных по размеру и форме и имеющих развитую поверхностную структуру (рисунок 3.15).

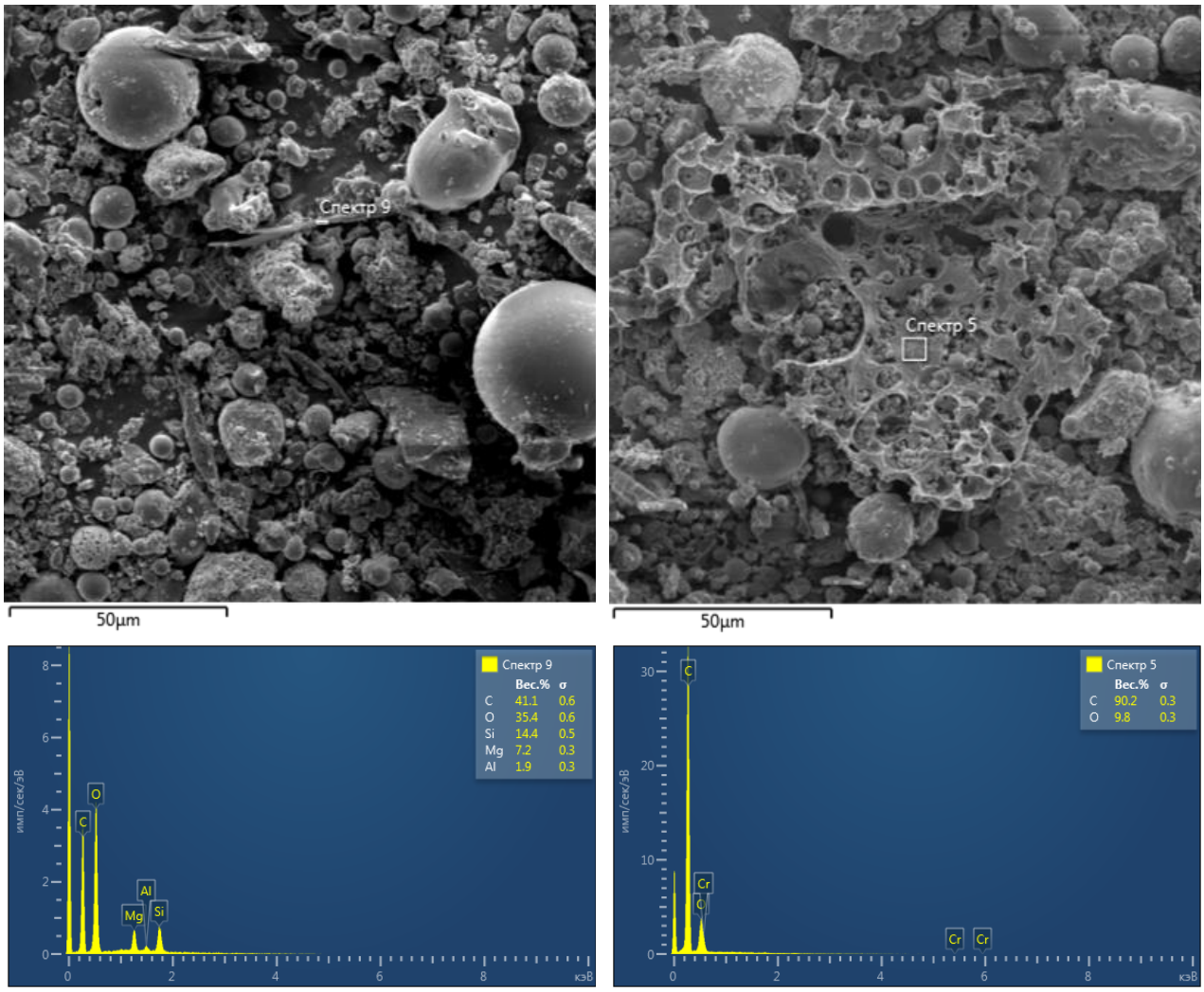


а *б*

Рисунок 3.14. – Выборка элементных составов отечественных зол:

а – Новотроицкой ТЭС; *б* – Троицкой ГРЭС

В системе геополимеров такие углеродсодержащие образования могут выступать в качестве нежелательного инертного наполнителя, но, с другой стороны, использоваться в положительном аспекте, как пористый субстрат для роста новообразований (рисунок 3.15, *б*). Такие углеродсодержащие структуры чаще всего можно обнаружить в золах отечественного производства, что кроме РЭМ-снимков, также подтверждается результатами потери массы при прокаливании (см. глава 3.1, таблица 3.1).



а *б*

Рисунок 3.15 – Морфология и элементный состав углеродсодержащих образований в составе зол

Это может быть обусловлено различными технологическими особенностями процесса сжигания угольного топлива на отечественных предприятиях, что приводит к более высокому содержанию несгоревших органических частиц в золе. Учи-

тывая вышеуказанные микроструктурные особенности, изучение влияния углеродсодержащих фаз на свойства синтезируемых геополимеров является важным аспектом исследования. Элементный анализ и оценка микроструктуры зол-уноса зарубежного производства свидетельствует о видимом отсутствии углеродистых конгломератов, а также низком содержании элементарного углерода в общей массе зольных продуктов, что говорит о более эффективном сжигании угля на предприятиях зарубежных ТЭЦ: Lafarge, Lethabo и Matla. Для этих зол-уноса характерна более высокая дисперсность, более развитая поверхность частиц, а также более высокое содержание рентгеноаморфной составляющей и правильно сформированных стеклообразных микросфер.

Минерально-фазовый состав стеклофазы зол-уноса

Для оценки минерально-фазового состава рассматриваемых зол применялся полнопрофильный количественный рентгенофазовый анализ, представленный в форме рентгеновских спектров (рисунок 3.16), а также в виде численных параметров (таблица 3.8). Важно отметить, что анализ минерально-фазового состава рассматриваемых зол-уноса позволяет установить важную характеристику, такую как содержание рентгеноаморфной фазы или стеклофазы. Этот параметр способен в значительной степени оказывать влияние на реакционную способность алюмосиликатного компонента, в целом, в системе геополимеров.

Согласно полученным данным полнопрофильного РФА, все исследуемые представители зол-уноса содержат более 50 % стеклофазы, что в полной мере удовлетворяет одному из критериев эффективности алюмосиликатного сырья для геополимерного синтеза (см. глава 2.3).

При этом, на основании полученных данных (таблица 3.8), можно составить следующий последовательный ряд рассматриваемых зол по мере увеличения в их составе стеклофазы (рисунок 3.17).

В соответствии с полученной закономерностью, золы Южно-Африканских тепловых электростанций: Matla (72,9 %) и Lethabo (71,5 %) будут обладать наибольшей реакционной способностью среди всех рассматриваемых в этой работе представителей зол, так как они содержат наиболее высокие концентрации стекло-

фазы в алюмосиликатной системе. Следующими по содержанию стеклофазы и, следовательно, по реакционной способности следуют золы отечественной Троицкой ГРЭС (70,1 %) и американской Lafarge (68,4 %). Наконец, наименее реакционно активной, согласно содержанию стеклофазы, будет зола Новотроицкой ТЭЦ (60,5 %).

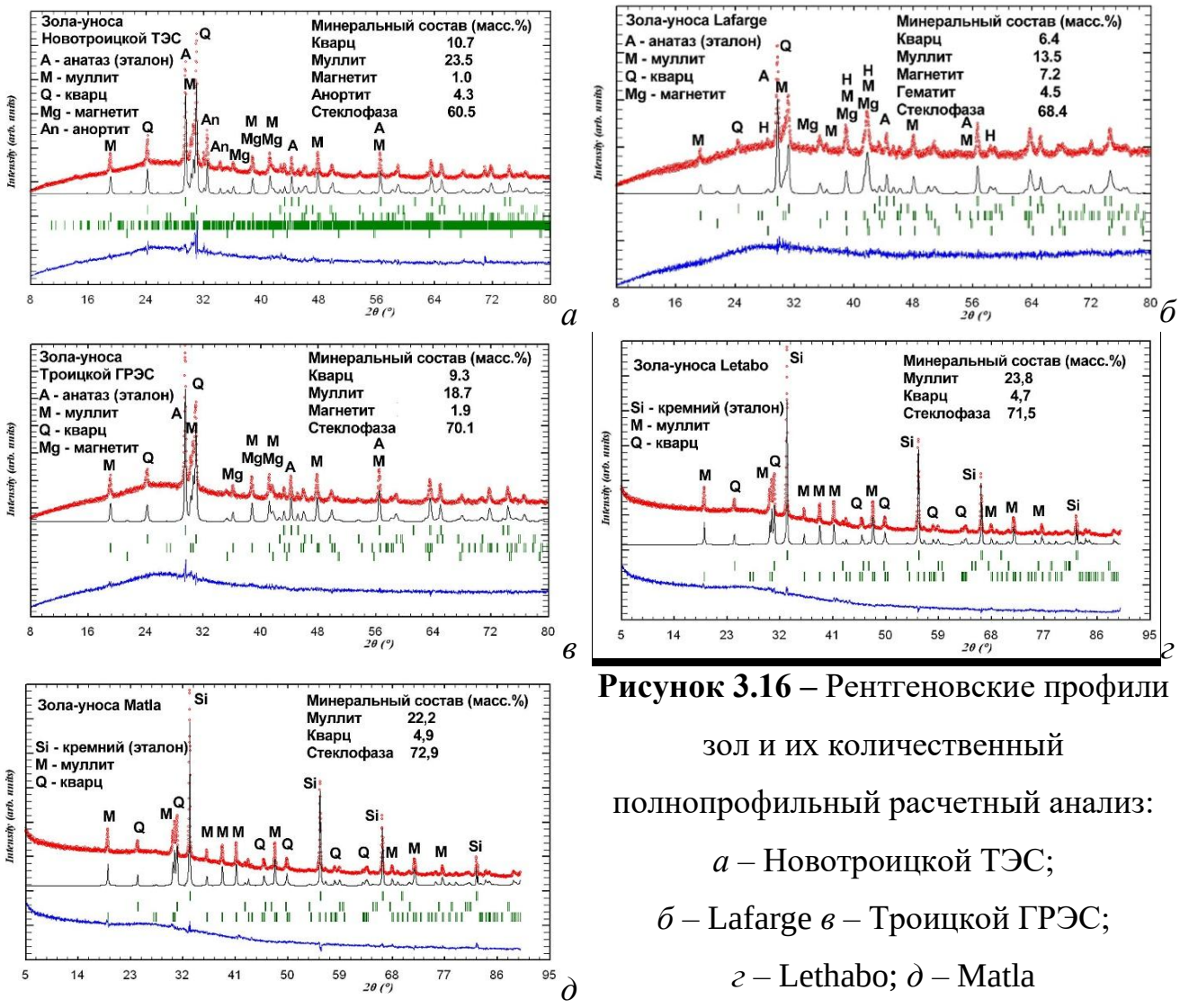


Рисунок 3.16 – Рентгеновские профили зол и их количественный полнопрофильный расчетный анализ:
а – Новотроицкой ТЭС;
б – Lafarge *в* – Троицкой ГРЭС;
г – Lethabo; *д* – Matla

Таблица 3.8 – Результаты РФА-анализа исследуемых зол

Производитель золы	Фазово-минеральный состав, %					
	Кварц	Муллит	Анортит	Магнетит	Гематит	Стеклофаза
Новотроицкая ТЭС	23,5	10,7	4,3	1	–	60,5
Lafarge	13,5	6,4	–	7,2	4,5	68,4
Троицкая ГРЭС	18,7	9,3	–	1,9	–	70,1
Lethabo	23,8	4,7	–	–	–	71,5
Matla	22,2	4,9	–	–	–	72,9



Рисунок 3.17 – Последовательный ряд исследуемых зол-уноса в зависимости от концентрации стеклофазы

Следует отметить, что несмотря на разброс в концентрациях в рентгеноаморфной составляющей или стеклофазы в составе зол-уноса, во всех случаях этот параметр превышает минимально допустимое значение (более 50 %), согласно критериям эффективности алюмосиликатов, для геополимерного синтеза (см. главу 2.3). Это является положительным аспектом, который указывает на потенциальную возможность использования всех видов исследуемых алюмосиликатных компонентов в качестве сырьевых материалов при получении геополимеров.

Степень SiO_2-связности стеклофазы зол-уноса

Одной из ключевых характеристик, отвечающих за реакционную способность алюмосиликата в процессе геополимеризации – это не только доля стеклофазы, как наиболее реакционно активной компоненты в составе золы-уноса, но и ее структурные особенности. Так, согласно принципам формирования структуры алюмосиликатов и структуры геополимеров на их основе, описанным в главе 2.2, ключевыми структурными параметрами стеклофазы, составляющей алюмосиликатный компонент, можно выделить степень и природу связности ее SiO_2-элементов. Степень SiO_2-связности в стеклофазе указывает на эффективность протекания полимеризационных процессов с участием структурообразующих $[SiO_4]^{-4}$-элементов.

В качестве количественного критерия данной характеристики в работах [343, 360] предлагают ориентироваться на соотношение атомов Si к O, принимаемое как степень связности кремния (f_{Si}) в силикатных кластерах стеклофазы:

$$f_{Si} = \frac{\nu_{SiO_2}}{\nu_{Me_2O} + \nu_{MeO} + 3\nu_{Me_2O_3} + 2\nu_{MeO_2} + 5\nu_{Me_2O_5}}, \quad (3.1)$$

где ν – молярная концентрация оксидов.

В этой работе показатель степени связности кремния (f_{Si}) в стеклофазе используемых пяти видов зол-уноса производился на основании концентраций оксидов металлов (глава 3.1, таблица 3.1). Таким образом, концентрации оксидов металлов, входящих в состав стеклофазы в молярных величинах, исключаются из общего химического состава зол-уноса, т.е. путем вычитания концентрации этих оксидов, составляющих кристаллическую часть зол из общего химического состава зол-уноса (более подробное описание расчета параметра f_{Si} описано в главе 2.5.1).

Результаты расчета степени связности стеклофазы f_{Si} в золах-уносах различных производителей представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Параметры структуры аморфной части изучаемых зол[1]

Производитель золы	Значение параметра f_{Si}	Степень полимеризации
Новотроицкая ТЭС	0,3319	Q^{1-2}
Lafarge	0,3230	Q^{1-2}
Троицкая ГРЭС	0,3206	Q^{1-2}
Lethabo	0,2552	Q^{0-1}
Matla	0,2786	Q^{0-1}

На основании теоретических данных, описанных в главе 2.2, такой параметр как степень SiO_2-связности, определяет структурный тип стеклофазы и, как следствие, ее реакционную способность в высокощелочной среде в процессе геополимерного синтеза. Согласно структурно-химическим представлениям о силикатных стеклах и их разновидностях, степень SiO_2-связности и реакционная способность стекла (в данном случае стеклофаза зол-уноса) имеют обратно пропорциональную зависимость.

Для верификации расчетных данных SiO_2-степени связности стеклофазы был применён метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье [361], реализованном с помощью ИК-Фурье спектрометра VERTEX 70/70v (Bruker, Germany) (на базе ВЦТ БГТУ им. В.Г. Шухова) с программным обеспечением OPUS. Трансформация и развертка полученных ИК-профилей осуществлялась методом

[1] Экспериментальные результаты представленных исследований отражены в работах: ***Кожухова, Н.И.*** Влияние различий рентгеноаморфной фазы в составе низкокальциевых алюмосиликатов на прочностные характеристики геополимерных систем / Н. И. Кожухова, И. В. Жерновский, К. Г. Соболев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 4. – С. 5-12. – DOI 10.12737/article_5ac24a276fc102.09159142;

Фурье-дековолюции с использованием программы PeakFit [362]. Оценка полученных ИК-спектров образцов различных зол-уноса осуществлялась в волновом диапазоне 650–1350 см$^{-1}$ (рисунок 3.18).

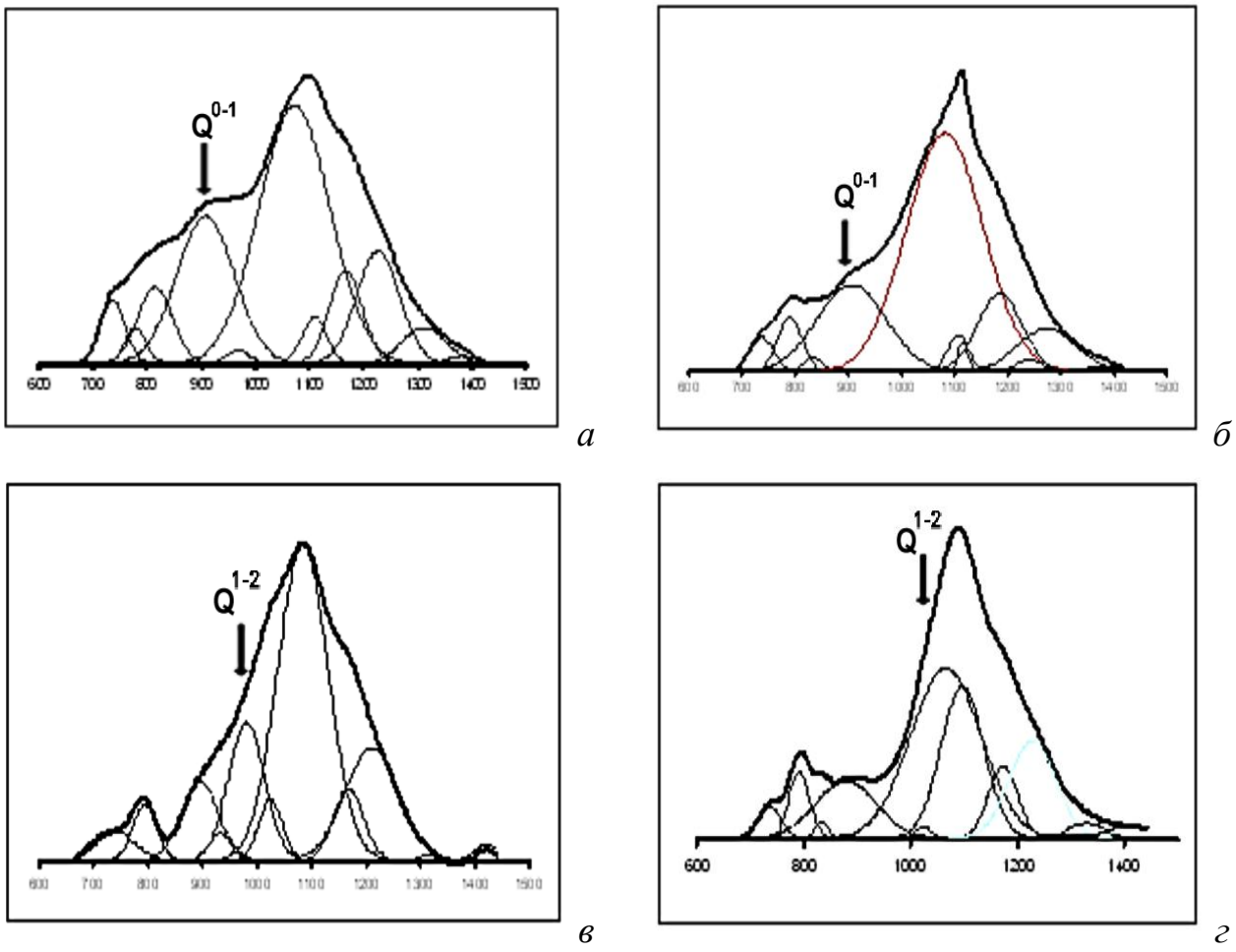


Рисунок 3.18 – Кривые, полученные деконволюцией ИК- спектров для исследуемых зол в волновом диапазоне от 650 до 1350 см$^{-1}$.
а – Lethabo, *б* – Matla, *в* – Lafarge, *г* – Новотроицкой ТЭС

С помощью деконволюции профилей ИК-спектров удалось идентифицировать паттерны полос поглощения отдельных кремнекислородных тетраэдров, SiO_2-диортогрупп и SiO_2-цепей. Результаты проведенного анализа ИК-спектров согласуются с теоретически рассчитанными количественными показателями степени связности SiO_2-элементов в стеклофазе продуктов зол-уноса.

На основании данных результатов деконфолюции ИК-спектров для рассматриваемых пяти зол, они могут быть классифицированы следующим образом:

1. ЗУ Новотроицкой ТЭС имеет наивысшую степень связности стеклофазы

среди рассматриваемых зол-уноса, что указывает на ее меньшую реакционную способность.

2. Золы-уноса Lafarge и Троицкой ГРЭС имеют схожую степень связности, и их реакционная способность приблизительно одинакова.

3. Золы Lethabo и Matla обладают наименьшей степенью связности, что указывает на более высокую реакционную способность.

Таким образом, анализируя данные зол-уноса по показателям степени SiO_2-связности стеклофазы, подтвержденные аналитическим данными ИК-спектроскопии, рассматриваемые золы могут быть проранжированы по степени возрастания их реакционной способности в следующей последовательности (от наименее реакционно активных к наиболее активным): ЗУ Новотроицкой ТЭС → ЗУ Троицкой ГРЭС → ЗУ Lethabo → Lafarge → ЗУ Matla.

Эти данные позволяют предположить, что степень реакционной способности стеклофазы в золах-уносах может быть индикатором химической активности и, таким образом, эффективности процессов структурообразования при геополимерном синтезе. Более реакционно активные золы-уноса могут обладать лучшими физико-механическими характеристиками в затвердевших геополимерных материалах. Эти результаты являются важными для дальнейшего понимания и оптимизации процессов синтеза геополимерных вяжущих композиций и разработки на их основе материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

Таким образом, проведенная оценка рассматриваемых зол-уноса различного производства с точки зрения параметров их ФРГ: фазово-минерального состава, а также структурных и морфологических характеристик – дает возможность их рассмотрения как перспективных видов техногенного алюмосиликатного сырья для эффективного геополимерного синтеза.

3.2.2 Особенности ФРГ алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры

Изучение минерального и фазового состава перлита с помощью РФА-анализа и расчетной программы FulProf показали, что в нем преобладает рентгеноаморфная фаза, составляющая более 95% общего объема. В тоже время, кристаллическая компонента представлена такими минеральными фазами как низкотемпературный

кварц, кристобалит и анортоклаз и составляет от 3 до 5 % общего объема (рисунок 3.19, таблица 3.10).

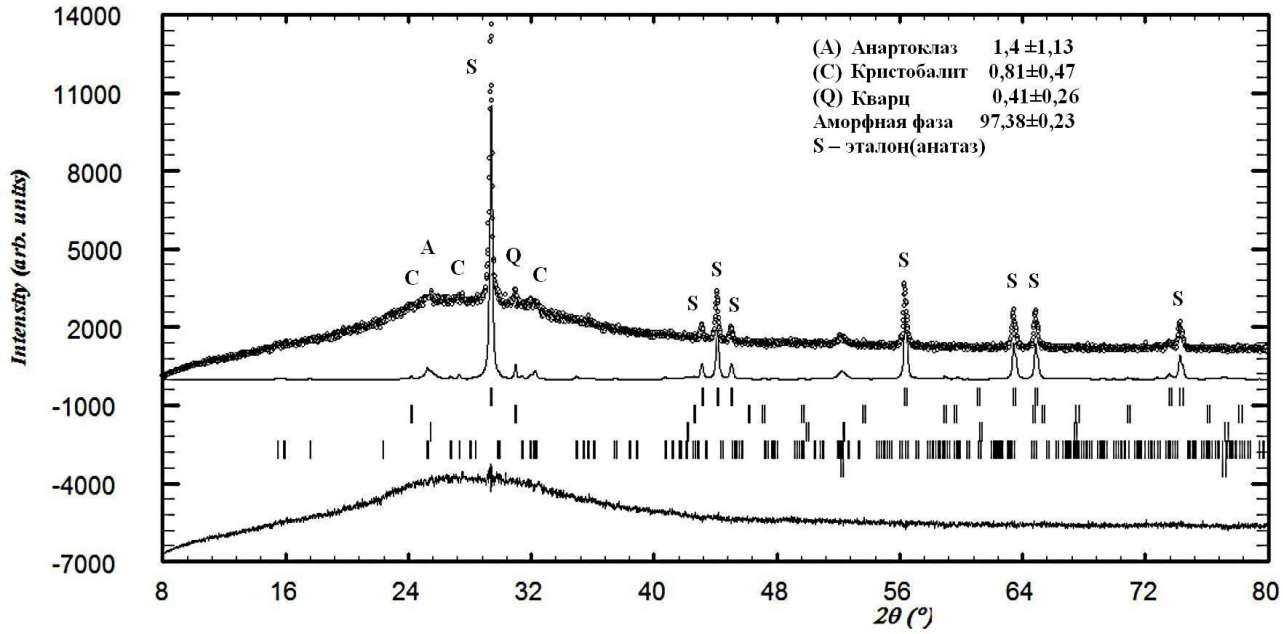


Рисунок 3.19 – Рентгеновский профиль перлита Мухор-Талинского месторождения

Таблица 3.10 – Минеральный состав исследуемого перлита по результатам количественного полнопрофильного РФА-анализа

Содержание минеральных составляющих, %			
Кварц низкотемпературной модификации	Анортоклаз	Кристобалит	Рентгеноаморфная фаза
0,4	1,4	0,81	97,38

Такое соотношение аморфной и кристаллической фаз в составе перлита демонстрирует его потенциальную химически реактивную способность при использовании этого материала как основного компонента в условиях синтеза геополимерной структуры.

Оценка морфологических свойств перлита после стадии дробления на основании микрофотоснимков (рисунок 3.20) хорошо отражает его гранулометрические особенности, свидетельствуя о том, что перлит, подверженный дроблению, представлен широким размерным диапазоном частиц фракций от ультратонких – ≈ 200 нм до частиц размером 1 мм, что находится в соответствии с данными рисунка 3.4 (см. главу 3.1).



Рисунок 3.20 – Морфология частиц перлита после дробления

Необходимо отметить, что более химически активная тонкая фракция доминирует в общем составе перлита и является определяющим фактором дисперсности алюмосиликатной составляющей продукта. Однако, большое количество крупных зерен с размером более 200 мкм в общем объеме дает основание ожидать, что процесс их растворения и, соответственно, процесс химического взаимодействия с щелочным компонентом на стадии формирования геополимерной матрицы будет малоинтенсивным и продолжительным. Таким образом, крупные фракции перлита в большей степени можно считать малоэффективными в построении структурного геополимерного каркаса и, поэтому их концентрация должна быть снижена за счет дополнительного помола перлита до более дисперсного состояния.

Необходимо отметить, что более химически активная тонкая фракция доминирует в общем составе перлита и является определяющим фактором дисперсности алюмосиликатной составляющей продукта. Однако, большое количество крупных зерен с размером более 200 мкм в общем объеме дает основание ожидать, что процесс их растворения и, соответственно, процесс химического взаимодействия с щелочным компонентом на стадии формирования геополимерной матрицы будет малоинтенсивным и продолжительным. Таким образом, крупные фракции перлита в большей степени можно считать малоэффективными в построении структурного геополимерного каркаса и, поэтому их концентрация должна быть снижена за счет

дополнительного помола перлита до более дисперсного состояния[2].

Как показано на рисунке 3.20, с точки зрения морфологии, зерна перлита характеризуются преимущественно раковистым изломом, что подтверждает его стекловатую структуру. Кроме того, фрагменты перлитовых зерен имеют угловатый характер, с преобладанием частиц лещадной формы в более тонком фракционном диапазоне. Мелкая фракция равномерно распределена по объему и покрывает частицы крупных фракций.

Таким образом, учитывая морфоструктурные и фазово-размерные особенности перлита, определяемые его генезисом (эффузивная скрытокристаллическая алюмосиликатная порода), а также имеющимися запасами, его можно рассматривать наравне с золами-уноса, как перспективный химически активный вариант природного сырья для синтеза геополимеров и композиционных материалов на их основе.

3.3 Оценка фитотоксичности и фунгицидности техногенного алюмосиликатного сырья

Согласно ранее полученным научным результатам, а также на основании исследований, произведенных в главе 3.1, золы-уноса, как одна из разновидностей техногенного сырья: металлургических и топливных отходов [363, 364], отходов обогащения [365], а также некоторые представители природных алюмосиликатов (как правило, пород глубинного залегания) типа гранита [366], зачастую содержат в своем составе несвязанные токсичные, радиоактивные и иные компоненты, которые в зависимости от концентрации, могут представлять серьезную опасность загрязнения окружающей среды. При этом, следует отметить, что несмотря допустимые значения по радиоактивности, при попадании в окружающую среду, они могут оказывать негативный эффект на объекты биосферы. Так, при изучении радиоактивных свойств для используемых в этой работе низкокальциевых зол-уноса было

[2] Теоретико-аналитические аспекты влияния дисперсности минерального компонента на его реакционные характеристики отражены в работах: *Жерновский, И.В.* Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации / И.В. Жерновский, В.В. Строкова, А.И. Бондаренко, Н.И. Кожухова, К.Г. Соболев // Строительные материалы. – 2012. – № 10. – С. 56–58; *Жерновский, И.В.* Некоторые возможности применения полнопрофильного РФА в задачах строительного материаловедения / И.В. Жерновский, В.В. Строкова, Е.В. Мирошников, А.Б. Бухало, Н.И. Кожухова, С.С. Уварова // Строительные материалы. – 2010. – № 3. – С. 102–105.

выявлено, что по содержанию естественных радионуклидов (ЕРН) они относятся к I классу опасности (таблица 3.4) и, поэтому могут быть без ограничений использованы для всех сфер строительства и, в частности, для синтеза геополимеров, а также строительных композитов на их основе. Однако, заключения об отсутствии радиоактивности или ее наличии, но в допустимой дозировке не всегда бывает достаточно, чтобы говорить об экологичности используемого сырьевого компонента, поскольку присутствие нерадиоактивных химических элементов и их концентрация в составе материала также способны угнетать нормальное функционирование растений и живых организмов. Этот, как правило, наблюдается для техногенных представителей сырья.

В ранее проведенных исследованиях были получены данные, подтверждающие влияние зол-уноса топливных электростанций на жизнедеятельность растений, живых организмов [367] и грибов [368]. В связи с этим на данном этапе исследований была проведена оценка степени биопозитивности используемых в работе техногенных алюмосиликатов по следующим характеристикам: фитотоксичность и грибостойкость или фунгицидность.

Для проведения исследований были взяты золы-уноса: Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge и Matla. В связи с тем, что золы Южно-Африканского производства Matla и Lethabo имеют близкие по содержанию химические составы и схожие технологии получения, выбор в пользу золы Matla был сделан из-за ее более высокого значения ЕРН (≈ 221 Бк/кг) по сравнению с золой Lethabo (≈ 203,6 Бк/кг), что, вероятно, позволит получить более наглядные результаты в аспекте биопозитивных характеристик.

Изучение фитотоксичности рассматриваемых представителей техногенных алюмосиликатов нацелено на установление наличия (или отсутствия) и степени их негативного влияния на развитие фауны биоферы. С другой стороны, равно как и рассматриваемые алюмосиликаты могут оказывать угнетающий эффект на объекты биосферы, так и объекты биосферы, в свою очередь, могут негативно влиять как на сами сырьевые материалы, так и строительные композиты на их основе в процессе эксплуатации. С этой целью была изучена фунгицидность зол-уноса для определения устойчивости этих компонентов в среде развития плесневых грибов,

как одной из разновидностей биокоррозии[3].

Фитотоксичность техногенного сырья для геополимерных вяжущих

Фитотоксичность зол-уноса определялась через оценку их влияния на жизнедеятельность фитоценозов на примере культуры овса, в соответствии с существующей гостированной методикой определения фитотоксичности, описанной в Методических рекомендациях МР 2.1.7.2297–07 [369], а также в соответстствии с ГОСТ 33777-2016 [370]. Принцип этой методики основан на выявлении наличия или отсутствия ингибирующего эффекта экспериментальных образцов зол-уноса на рост семян высших растений.

Для определения степени фитотоксичности используемых техногенных алюмосиликатов были приготовлены водные вытяжки из них. Затем, из полученных вытяжек были отфильтрованы водные растворы в соотношениях 1/10, 1/100, 1/1000 и перенесены в чашки Петри с фильтровальной бумагой, на поверхности которой размещали одинаковое количество семян овса. Полученные образцы выдерживали в термостате в течение 7 дней. Контроль роста семян овса осуществлялся на 3 и 7 сутки эксперимента (рисунок 3.21).

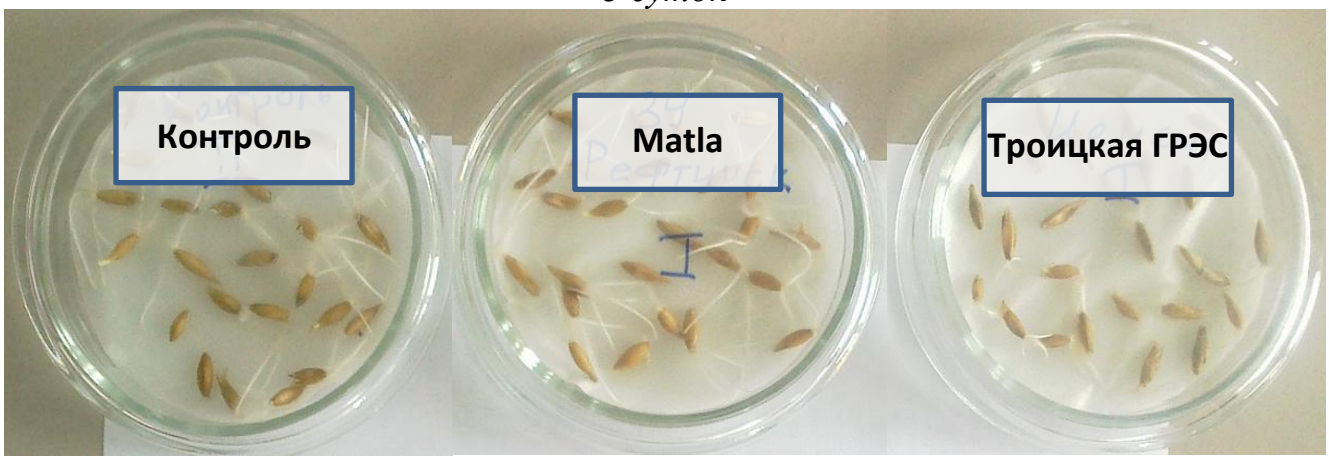
В качестве контролируемых параметров для определения фитотоксичности исследуемых зол-уноса были взяты следующие: средняя длина ростка зерна овса (всхожесть) (таблица 3.11, рисунок 3.22), средняя длина корня зерна овса (таблица 3.12, рисунок 3.23) и эффект торможения роста (таблица 3.13, рисунок 3.24).

На основании предварительных исследований в форме визуальной оценки на протяжении всего процесса эксперимента было выявлено, что динамика развития корней и ростков в более разбавленных растворах (разбавления 1/100 и 1/1000)

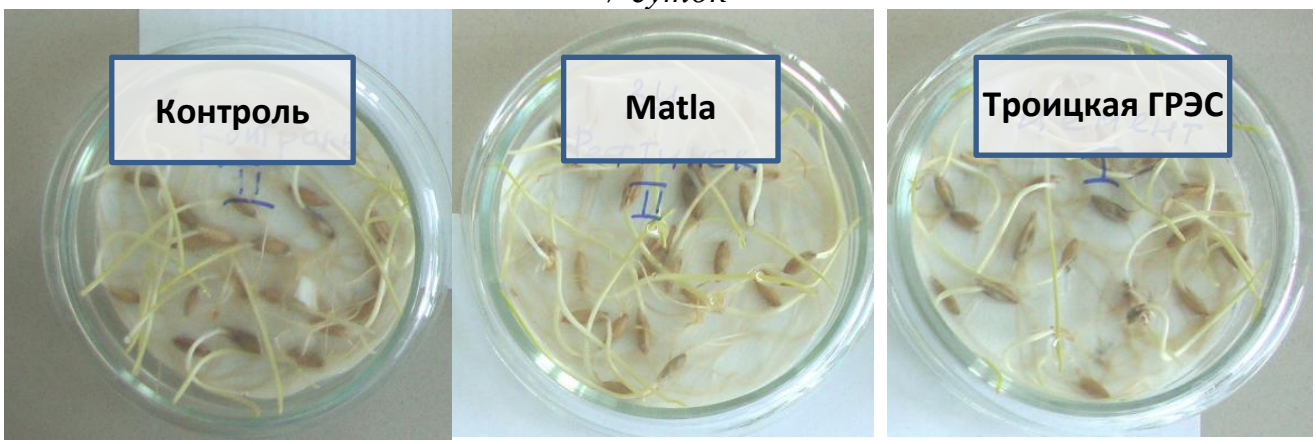
[3]Экспериментальные исследования, посвященные изучению биопозитивных характеристик исследуемых зол-уноса отражены в работах: *Kozhukhova, N. I.* Toxic effect of fly ash on biological environment / N. I. Kozhukhova, M. S. Lebedev, M. I. Vasilenko, E. N. Goncharova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (EES). – 2019. – Vol. 272. – 022065. DOI: 10.1088/1755-1315/272/2/022065; *Kozhukhova, N.I.* Fly Ash Impact from Thermal Power Stations on the Environment / N.I. Kozhukhova, M.S. Lebedev, M.I. Vasilenko, E.N. Goncharova //Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1066(1). – 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/1066/1/012010; *Kozhukhova, N. I.* Ecology-toxicology study of low-calcium solid wastes from power plants / N. I. Kozhukhova, M. S. Lebedev, M. I. Vasilenko, E. N. Goncharova // International Journal of Pharmacy & Technology –. 2016. – Vol. 8. – №.3. – P. 15349–15360

была идентична контрольным образцам, выдерживаемым в дистиллированной воде. Другими словами, семена овса, подвергшиеся воздействию более разбавленных растворов, не проявляли явного ускорения или замедления роста корней. Какие-либо заметные отличия от контрольной серии наблюдались для наиболее концентрированных вытяжек.

3 суток



7 суток



а б в

Рисунок 3.21 – Визуальный анализ прорастания семян овса в среде вытяжек 1/10: а – аэрированной водопроводной воды; на основе зол-уноса: б – Matla; в – Троицкой ГРЭС

Таблица 3.11 – Всхожесть семян овса в водных вытяжках из исследуемых зол-уноса

№ п/п	Зола-уноса, используемая для водной вытяжки, производитель (страна)	Всхожесть, %	
		3 сутки	7 сутки
1	Аэрированная водопроводная вода	90	94
2	Новотроицкая ТЭС (РФ)	84	86
3	Троицкая ГРЭС (РФ)	88	92

№ п/п	Зола-уноса, используемая для водной вытяжки, производитель (страна)	Всхожесть, %	
		3 сутки	7 сутки
4	Lafarge (США)	86	87
5	Matla (ЮАР)	82	92

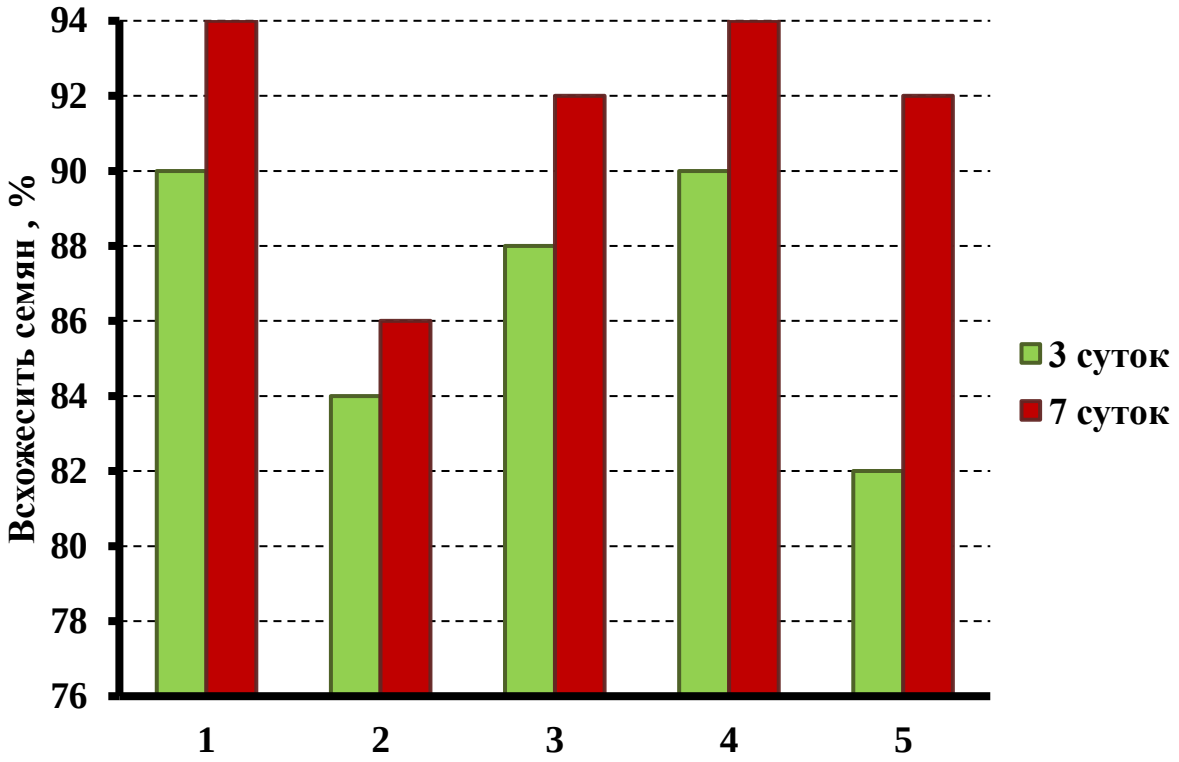


Рисунок 3.22 – Оценка фитотоксичности зол-уноса по степени всхожести семян овса

В связи с этим полученные численные данные, анализ их результатов, и графические зависимости для большей наглядности представлены для вытяжек с минимальным разведением – 1/10. В качестве референтной среды использовалась аэрированная водопроводная вода.

Анализ полученных экспериментальных данных по динамике прорастания (таблица 3.11, рисунок 3.22) показал, что процент всхожести для образцов 2–5 в возрасте 3 суток примерно сопоставим и колеблется в пределах 82–88 %. В возрасте 7 суток разброс по всхожести увеличивается и варьируется в более широком диапазоне: 86–94 %, но во всех случаях наблюдётся тенденция к росту. Тем не менее, наиболее благоприятной средой для прорастания семян овса после контрольной является вытяжка на основе золы-уноса Троицкой ГРЭС, а наименее благоприятной – на основе золы Новотроицкой ТЭЦ.

Таблица 3.12 – Длина корней семян овса в водных вытяжках из исследуемых зол-уноса

№ п/п	Зола-уноса, используемая для водной вытяжки, производитель (страна)	Длина корней, мм	
		3 сутки	7 сутки
1	Аэрированная водопроводная вода	26	109
2	Новотроицкая ТЭС (РФ)	26	116
3	Троицкая ГРЭС (РФ)	15	71
4	Lafarge (США)	20	88
5	Matla (ЮАР)	26	100

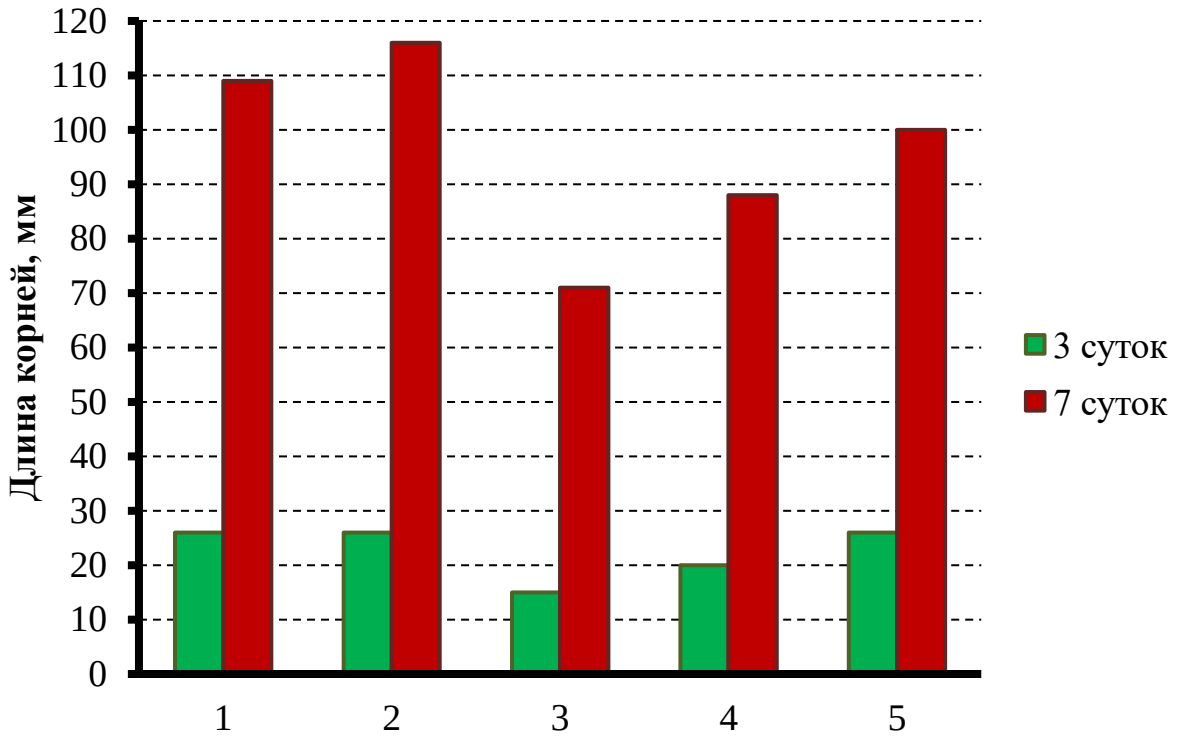


Рисунок 3.23 – Оценка фитотоксичности зол-уноса по длине корней семян овса

Оценка динамики изменения длины корней семян овса (таблица 3.12, рисунок 3.23) демонстрируют схожую тенденцию: наиболее интенсивный рост корней и на 3, и на 7 сутки характерен для вытяжки на основе Новотроицкой ТЭЦ, а наименьшая интенсивность наблюдается для золы на основе Троицкой ГРЭС. При этом, зола Новотроицкой ТЭЦ обеспечивает более благоприятную среду для роста корней овса чем дистиллированная вода (контроль). Важно отметить, что по обоим параметрам: всхожесть и длина корней семян овса в средах, исследуемых зол-уноса, высокой степени корреляции с показателями ЕРН не наблюдается.

Таблица 3.13 – Величина эффекта торможения при воздействии водных вытяжек из исследуемых зол-уноса

Зола-уноса, используемая для водной вытяжки, производитель (страна)	Эффект торможения E_T, %	
	3 сутки	7 сутки
Аэрированная водопроводная вода	–	–
Новотроицкая ТЭС (РФ)	0	-6,4
Троицкая ГРЭС (РФ)	42,3	34,9
Lafarge (США)	23,1	19,3
Matla (ЮАР)	0	8,2

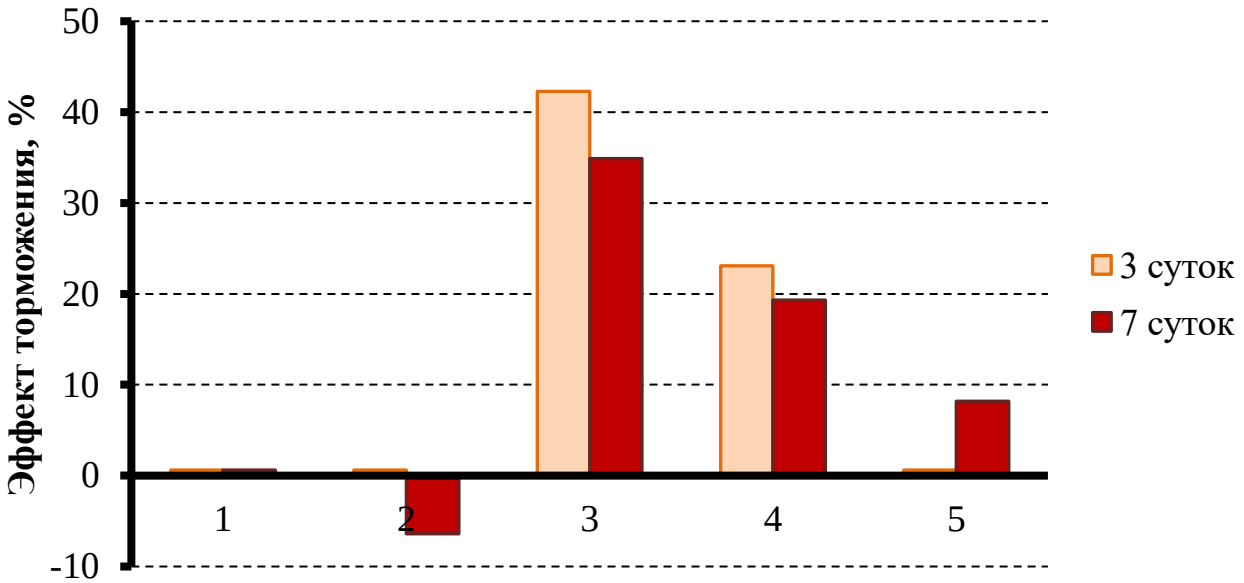


Рисунок 3.24 – Оценка фитотоксичности зол-уноса по величине эффекта торможения

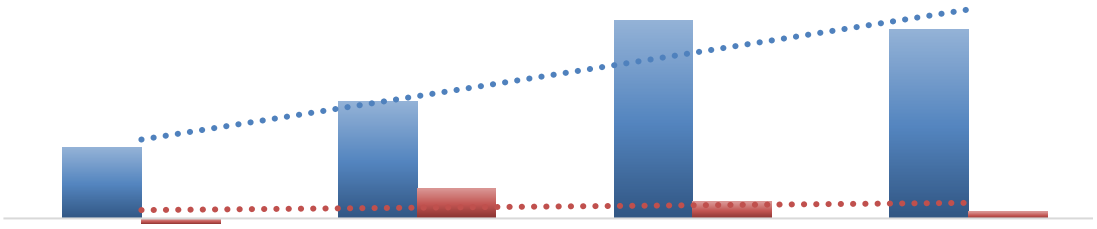
На основании данных о длине корней был рассчитан параметр «эффект торможения», который является определяющим при оценке фитотоксичности матеиала. Под эффектом торможения E_T в данном случае понимается разница длин корней семян овса в контрольной (L_K) и экспериментальной ($L_{ОП}$) средах:

$$E_T = \frac{L_K - L_{ОП}}{L_K} \cdot 100, \qquad (3.2)$$

где E_T – эффект торможения или фитоэффект, %; $L_{ОП}$ – средняя длина корней в опытной среде, мм; L_K – средняя длина корней в референтной среде, мм.

В соответствии с методикой, фитотоксическое действие считается доказанным, если E_T составляет 20 % и более.

С использованием уравнения (3.2) был произведен расчёт значений параметра E_T для рассматриваемых зол-уноса (таблица 3.13, рисунки 3.24, 3.25).



	ЗУ (Новотроицкая ТЭС)	ЗУ (Троицкая ГРЭС)	ЗУ (Lafarge)	ЗУ (Matla)
ЕРН, Бк/кг	83,4	137,3	231,9	221
Ет, %	-6,4	34,9	19,3	8,2

Рисунок 3.25 – Взаимосвязь между параметром ЕРН и эффектом торможения E_T для исследуемых зол-уноса

Оценка рассчитанных значений параметра E_T (таблица 3.13) показала, что для золы-уноса Новотроицкой ТЭС он имеет нулевое и отрицательное (–6,4 %) значения через 3 и 7 суток проведения эксперимента, соответственно.

Для остальных зол эффект торможения имеет положительную тенденцию, т.е. оказывает угнетающий эффект на рост зерен овса. Минимальное значение эффекта торможения среди зол-уноса после 7 суток эксперимента наблюдается для ЗУ Matla (8,2), а максимальное – для ЗУ Троицкой ГРЭС (34,9 %). Интересно отметить, что для зол Matla и Lafarge эффект торможения в большей степени проявляется на раннем этапе (через 3 суток) и в меньшей – через 7 суток.

Так, по степени увеличения параметра E_T рассматриваемые золы можно расположить в следующей последовательности: ЗУ Новотроицкой ТЭЦ → ЗУ Matla → ЗУ Lafarge → ЗУ Троицкой ГРЭС.

Тем не менее, в соответствии с нормированными требованиями, фитотоксичностью обладает ЗУ Троицкой ГРЭС, для которой параметр E_T превышает 20 % и составляет 34,9 %. При установлении взаимосвязи между степенью радиоактивности зол-уноса (по параметру ЕРН, глава 3.1, таблица 3.4) и эффектом торможения

по параметру E_T (рисунок 3.25), была выявлена слабая корреляция, о чем свидетельствует непараллельное расположение линий трендов обоих параметров. Причем, для зол Троицкой ГРЭС и Lafarge параметры ЕРН и E_T имеют обратно пропорциональную зависимость.

Фунгицидные свойства техногенного сырья для геополимерных вяжущих

Биостойкость определялась для зол-уноса по показателям их грибостойкости или фунгицидности, т.е. устойчивости к воздействию микроскопических грибов в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [371]. Согласно используемой в нормативном документе методике, оценка фунгицидных свойств зол-уноса производилась в баллах (рисунок 3.26).



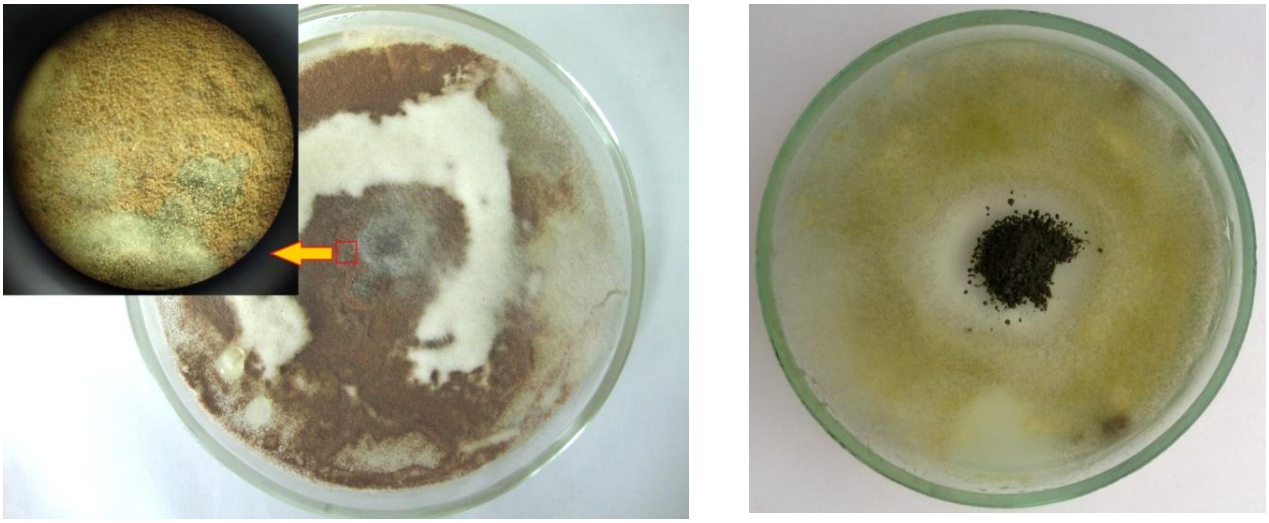
Рисунок 3.26 – Градация материала по степени грибостойкости (в баллах) согласно [371]

Для проведения эксперимента порошки зол-уноса были заражены водной суспензией спор грибов *Aspergillus niger*, помещены в камеру с влажностью 90 % на 28 суток. Оценка грибостойкости осуществлялась визуально и с использованием микроскопа Axio Scope A1 (Carl Zeiss Jena, Германия) (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова). Рассматриваемый тестовый материал в рамках исследования было принято считать грибостойким, если степень его обрастания плесневыми грибами в условиях выдержки на питательной среде гриба не превышала 1 балла. Результаты проведенных испытаний по показателям грибостойкости (фунгицидности) в возрасте 7 и 28 суток представлены в таблице 3.14 и на рисунке 3.27.

Таблица 3.14 – Результаты грибостойкости исследуемых зол-уноса

Зола-уноса, используемая для водной вытяжки, производитель (страна)	Интенсивность роста грибов, баллы		Уровень грибостойкости
	7 суток	28 суток	
Новотроицкая ТЭС (РФ)	4	5	Низкий
Троицкая ГРЭС (РФ)	0	1	Высокий
Lafarge (США)	5	5	Низкий
Matla (ЮАР)	4	5	Низкий

Согласно полученным данным, золы-уноса Новотроицкой ТЭС, Lafarge и Matla интенсивно обрастают мицелием, следовательно, вымываемые из этих техногенных продуктов соединения вполне подходят для размножения плесени, а минеральные вещества могут усваиваться в метаболических процессах организма (рисунок 3.27, а).



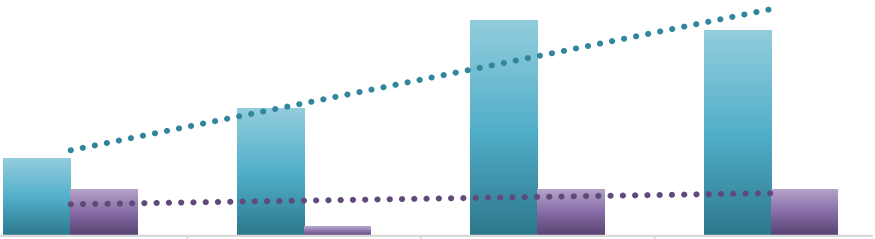
а б

Рисунок 3.27 – Наличие плесени на поверхности зараженных порошкообразных образцов зол-уноса в возрасте 28 суток с наиболее низкими показателями грибостойкости: а – Lafarge (США); наиболее высокими показателями грибостойкости: б – Троицкой ГРЭС

При этом следует отметить, что золы-уноса Новотроицкой ТЭС характеризуется минимальным среди рассматриваемых зол показателем ЕРН (≈ 83 Бк/кг), а зола Lafarge – максимальным (≈ 231 Бк/кг). В те же время, зола Троицкой ГРЭС с показателем ЕРН, значительно более низким (≈ 137,3 Бк/кг) по сравнению с золами

Lafarge (≈ 231,9 Бк/кг) и Matla (≈ 221 Бк/кг) демонстрирует высокий уровень фунгицидности. Это заключение основано на отсутствии каких-либо видимых проявлений плесневого разрастания (рисунок 3.27, б).

Оценка взаимосвязи между степенью радиоактивности зол-уноса (по параметру ЕРН, глава 3.1, таблица 3.4) и их устойчивостью к простейшим организмам в виде плесневых грибов (рисунок 3.28), показала, что, как и в случае с фитотоксичностью, фунгицидные свойства рассматриваемых зол имеют низкую степень корреляции с их показателями ЕРН, а золы Новотроицкой ТЭЦ и Троицкой ГРЭС по показателям имеют обратно пропорциональную зависимость.



	ЗУ (Новотроицкая ТЭС)	ЗУ (Троицкая ГРЭС)	ЗУ (Lafarge)	ЗУ (Matla)
ЕРН, Бк/кг	83,4	137,3	231,9	221
Грибостойкость, баллы	50	10	50	50

Рисунок 3.28 – Взаимосвязь между параметром ЕРН и грибостойкостью для исследуемых зол-уноса

Таким образом, анализируя данные по фитотоксичности и грибостойкости зол-уноса можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее низкой фитотоксичностью обладает зола Новотроицкой ТЭС, а наиболее высокой – зола Троицкой ГРЭС;

2. Наиболее низкий уровень грибостойкости характерен для золы Lafarge, а наиболее сильно фунгицидные свойства проявляются для золы Троицкой ГРЭС.

Однако, оценка взаимосвязи степени радиоактивности зол-уноса и их биопозитивных свойств позволила выявить отсутствие какой-либо значимой корреляционной взаимосвязи между этими параметрами. При этом следует отметить, что конечным продуктом, предлагаемым к эксплуатации в этой работе, является геополимерный композит, который в силу особенностей технологий синтеза отли-

чается компонентным и, следовательно, химическим составом от исходных алюмосиликатных прекурсоров. В связи с этим важно также оценивать биопозитивные свойства синтезируемых в работе геополимерных композитов.

3.4 Оценка реакционной способности алюмосиликатного сырья различной структуры по разработанным методикам

Принято считать, что качество и реакционная способность используемых сырьевых компонентов являются одними из наиболее важных факторов, определяющих в итоге эффективность строительного материала. Зачастую, набор базовых параметров качества, а также методы их определения регламентированы в соответствующих нормативных документах. Так, для классических систем, таких как портландцемент, известковое и гипсовое вяжущее, существуют ГОСТированные методики оценки качества исходного сырья. Как правило, подобные методики основаны на установлении реакционной способности вяжущего вещества в целом [372–374] или, в случае композиционных систем, реакционной способности их отдельных / основных компонентов [72, 375–382].

Более проблематично обстоит дело с новыми вяжущими веществами и материалами, для которых, в силу слабой изученности, подобные способы оценки качества отсутствуют. Это в значительной степени ограничивает применение данных материалов.

Отмеченная проблема в полной мере может быть отнесена к бесцементным алюмосиликатным системам щелочной активации – геополимерам, где основным компонентом, ответственным за качество конечного геополимерного продукта, является алюмосиликатная составляющая, для которой, согласно принципам механизма геополимеризации, важно учитывать ее фазово-структурные особенности.

В главе 2.5 предложено концептуальное описание методик определения реакционной способности алюмосиликатов с аморфной/стекловатой (глава 2.5.1) и скрытокристаллической (глава 2.5.2) структурами. На данном этапе исследований была предпринята попытка апробации выдвинутых научных предположений на исследуемых в работе алюмосиликатных видах сырья.

***Методика оценки реакционной способности сырья аморфной структуры*[4]**

Для апробации разработанной методики оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья аморфной структуры в рамках исследования были использованы выбранные ранее низкокальциевые зол-уноса пяти разных производителей: Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge, Lethabo и Matla. С целью реализации методики для исследуемых зол были определены следующие характеристики, описанные ниже.

Следует напомнить, что предложенная в главе 2.5.1 концепция методики оценки реакционной способности для алюмосиликатов с аморфной структурой основана на использовании комплексного параметра *K* [375, 376], представляющего собой совокупность таких характеристик зол-уноса как форма, размер, гранулометрия частиц, их химический и минеральный составы. Параметр *K* предложено рассчитывать по формуле (2.7) (см. гл. 2.5.1):

$$K = \frac{S^B}{\xi} \cdot C_{аморф} \cdot \exp\left(f_{SiO_2}\right)$$

или

$$K = S^{РРЧ} \cdot C_{аморф} \cdot \exp\left(f_{SiO_2}\right) \qquad 2.7$$

где S^B – удельная поверхность золы-уноса, определяемая по методу Блейна (метод воздухопроницаемости);

$S^{РРЧ}$ – теоретическая удельная поверхность золы-уноса, определяемая из данных размерного распределения частиц (гранулометрический анализ);

ξ – фактор формы золы-уноса, определяемый как соотношение экспериментального и расчетного значений удельной поверхности;

$C_{аморф}$ – концентрация аморфной фазы в составе золы-уноса;

f_{SiO_2} – коэффициент степени полимеризации/связности стеклофазы в составе золы-уноса, определяемый в соответствии с формулой Аппена (формула 2.1 см. гл. 2.5):

---

[4] Аспекты данного исследования отражены в работе: *Kozhuhova, N.I.* Revisiting a selection of natural and technogenic raw materials for geopolymer binders / N.I. Kozhuhova, I.V. Zhernovskiy, M.S. Osadchaya, V.V Strokova., R.V. Tchizhov // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER). – 2014. – Vol. 9. – P. 16945–16955.

$$f_{SiO_2} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} + 3\gamma_{Me_2O_3} + 2\gamma_{MeO_2} + 5\gamma_{Me_2O_5} + 3\gamma_{MeO_3}} \quad 2.1$$

Таким образом, для определения параметров $C_{аморф}$ и f_{SiO_2} в исследуемых золах были проведены минерально-фазовый и химический анализы.

Минеральный и фазовый (количество рентгеноаморфного вещества) составы (таблица 3.15) исследуемых зол-уноса были получены с помощью рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ARL X'tra (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова). В качестве источника электронов был использован Cu катод (Cu λKα1,2).

Таблица 3.15 – Минерально-фазовый состав зол-уноса, % (масс.)

Фазы	Зола-уноса, страна-производитель				
	Matla	Lethabo	Lafarge	Троицкая ГРЭС	Новотроицкая ТЭС
Кварц	4,9	4,7	6,4	9,3	10,7
Муллит	22,2	23,8	13,5	18,7	23,5
Магнетит	–	–	7,2	1.9	1,0
Гематит	–	–	4,5	–	–
Анортит	–	–	–	–	4,3
Альбит	–	–	–	–	
Стеклофаза	72,9	71,5	68,4	70,1	60,5
Кристалли-ческая фаза	27,1	28,5	31,6	29,9	39,5

Для определения концентрации аморфной составляющей / стеклофазы в составе зол-уноса был применен полнопрофильный количественный РФА-анализ, который в рамках исследования был реализован с помощью Ритвельдовского алгоритма. При этом, для возможности учета аморфной фазы, а также предотвращения влияния фона было использовано программное обеспечение алгоритма DDM.

Для расчета степени SiO_2-связности стеклофазы (f_{SiO_2}), а также параметра K использовался химический состав зол-уноса (таблица 3.16), определенный методом рентгеновской флуоресценции с использованием рабочей станции дифрактометра ARL 9900 X-ray (Thermo Scientific) (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова).

Таблица 3.16 – Химический состав исследуемых зол-уноса

Содержание оксидов, % (масс.)					
Оксидный состав	Зола-уноса, страна-производитель				
	Matla	Lethabo	Lafarge	Троицкая ГРЭС	Новотроицкая ТЭС
SiO_2	53,44	53,41	46,89	59,43	58,98
Al_2O_3	30,21	34,55	22,92	30,39	28,29
TiO_2	1,74	1,64	1,07	1,10	0,97
Fe_2O_3	2,92	3,17	19,23	4,75	4,63
MnO	0,03	0,05	0,04	0,09	0,08
MgO	1,85	1,05	0,80	0,55	1,00
CaO	6,38	4,23	3,76	1,38	3,74
Na_2O	0,39	0,10	0,64	0,64	0,63
K_2O	0,85	0,58	1,68	0,64	0,65
P_2O_5	0,93	0,46	0,33	0,54	0,36
Cr_2O_3	0,02	0,04	0,03	0,00	0,00
NiO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
V_2O_5	0,03	0,03	0,00	0,03	0,02
ZrO_2	0,04	0,05	0,07	0,05	0,00
п.п.п	1,01	0,76	1,3	5,19	6,07

Кристаллические структуры, используемые для полнопрофильного XRD-анализа были взяты из Базы Данных Неорганических Кристаллических Структур ICSD [383]. В качестве структурных моделей были использованы следующие образцы: α-кварц 174, муллит 66445, магнетит 26410, гематит 15840, известь 61550 периклаз 52026 и кремний 29288.

Кроме того, параметр $S^{РРЧ}$ или теоретическая удельная поверхность золы-уноса, определялся с помощью лазерной гранулометрии на приборе Mastersizer 2000. Как правило, получаемая таким образом величина, требует пересчета через значение истинной плотности исследуемого вещества.

Истинная плотность зол-уноса определялась с помощью газового пикнометра (AccuPyc II 1340 Pycnometer, Micrometrics).

Данные аналитической $S_{уд}$ и расчетной (теоретической) $S^{РРЧ}$ значений удель-

ной поверхности, а также величин истинной плотности для исследуемых зол представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Гранулометрические характеристики исследуемых зол

Параметр	Зола-уноса, страна-производитель				
	Matla	Lethabo	Lafarge	Троицкая ГРЭС	Новотроицкая ТЭС
Аналитическая $S_{уд}$, $см^2/см^3$	7045	6504	10954	12011	7135
Истинная плотность, $г/см^3$	2,28	2,22	1,69	1,8	1,87
Расчетная (теоретическая) $S^{РРЧ}$, $м^2/кг$	3,090	2,930	6,483	6,665	3,815

Хотя размер частиц и дисперсность зол-уноса являются очень важными факторами для определения реакционной способности, форму частиц также не следует оставлять без внимания, поскольку она оказывает влияние на водопотребность золы-уноса для приготовления удобоукладываемой смеси. При этом, как известно, количество воды в геополимерных системах для обеспечения эффективного геополимерного синтеза, требует строго контроля по концентрации. Так, для количественной оценки размера частиц зол-уноса, был введен параметр, известный как фактор формы ξ. В исследовании [384] предложено использовать фактор формы для охарактеризования зол-уноса по отношению к его способности влияния на удобоукладываемость смеси.

Фактор формы, равный 1, говорит о том, что в составе зол присутствуют, в основном, частицы сферической формы. Значения $\xi > 1$ или $\xi < 1$ характерны для несферических частиц угловатой формы, а также для агломерированных зерен.

Данный параметр определяется путем простого сравнения измеренной удельной поверхности, полученной в данном исследовании по методу воздухопроницаемости (метод Блейна) (см. глава 3.1, таблица 3.3) и расчётной удельной поверхности, полученной на основании данных гранулометрического распределения частиц,

при условии, что зола-уноса состоит из дискретных сфер. Процедура расчета удельной поверхности на основании данных размерного распределения частиц описывалась также в ранних исследованиях [385]. На рисунке 3.29 представлена графическая интерпретация параметра ξ для исследуемых зол-уноса.



Рисунок 3.29 – Графическая интерпретация параметра ξ для исследуемых зол-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Lafarge; 3 – Троицкой ГРЭС; 4 – Lethabo; 5 – Matla

Анализируя полученную графическую зависимость (рисунок 3.29), параметры фактора формы ξ для зол-уноса Lethabo (4) и Matla (5) имеют наиболее близкие значения к идеальной прямой (черная линия на графике, при которой параметр ξ=1). В то же время, параметры ξ для зол Новотроицкой ТЭС (1) и Lafarge (2) в наибольшей степени удалены от этой прямой. Учитывая, что при условии ξ =1, все частицы золы являются сферическими, то логично предположить, что в большей степени из сферических частиц состоят золы Lethabo и Matla и в меньшей – золы Новотроицкой ТЭС и Lafarge, что, в целом, подтверждается данными микроструктурного анализа (см. глава 3.2).

Следует отметить, что концентрация аморфной фазы в золах-уноса представ-

ляет наибольший интерес, поскольку эта составляющая с наиболее высокой реакционной способностью.

В таблице 3.16 представлен химический состав исследуемых зол-уноса, однако в соответствии с формулой Аппена, для расчета параметра f_{SiO_2}, который является составляющей комплексного параметра *K*, необходимо учитывать химический состав именно стеклофазы зол-уноса.

Химический состав зол-уноса аморфной фазы зол-уноса рассчитан путем вычитания кристаллических фаз по данным рентгенофазового анализа в соответствии с нижеприведенными формулами 3.3–3.6 (формулы 2.2–2.6 см. гл. 2.5.1):

$$SiO_2^{аморфн} = SiO_2^{общ} - (SiO_2^{кварц} + SiO_2^{муллит}), \quad (3.3)$$

$$Al_2O_3^{аморфн} = Al_2O_3^{общ} - Al_2O_3^{муллит}, \quad (3.4)$$

$$Fe_2O_3^{аморф} = Fe_2O_3^{общ} - (Fe_2O_3^{магнетит} + Fe_2O_3^{гематит}), \quad (3.5)$$

$$CaO^{аморфн} = CaO^{общ} - CaO_{известь}, \quad (3.6)$$

$$MgO^{аморфн} = MgO^{общ} - MgO_{периклаз} \quad (3.7)$$

Затем, с использованием формулы Аппена были рассчитаны значения параметра f_{SiO_2} для каждой золы (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Рассчитанные значения параметра f_{SiO_2} для исследуемых зол

Значения параметра f_{SiO_2}				
ЗУ Matla	ЗУ Lethabo	ЗУ Lafarge	ЗУ Троицкой ГРЭС	ЗУ Новотроицкой ТЭС
0,279	0,255	0,323	0,321	0,332

Согласно полученным данным (таблица 3.18), значения параметра f_{SiO_2} для исследуемых зол варьируется в пределах 0,255–0,332.

На основании кристаллохимии силикатов, значение параметра f_{SiO_2} может варьироваться в пределах от 0,25 (для $Q^0 - [SiO_4^{-4}]$) до 0,5 (*для* $Q^4 - [SiO_2]^0$). Представления о реальных значениях структурного состояния кремнезема в аморфной фазе золы-уноса гласят о том, что меньшее количество силоксо-связей в золе-уноса (меньшее значение f_{SiO_2}) способствует более активному растворению золы-уноса в

щелочной среде [342].

Таким образом, используя полученные данные концентрации стеклофазы (таблица 3.15), теоретической удельной поверхности $S^{РРЧ}$ (таблица 3.17) и степени SiO_2-связности, f_{SiO_2} (таблица 3.18) с помощью уравнения 3.8 (формула 2.7 см. гл. 2.5.1):

$$K = S^{РРЧ} \cdot C_{аморф} \cdot exp(f_{SiO_2}) \quad (3.8)$$

был рассчитан комплексный параметр K (таблица 3.19).

Как было отмечено в концепции рассматриваемой методики (см. глава 2.5.1), наиболее наглядным показателем реакционной способности алюмосиликатного сырья как основного компонента являются показатели прочности на сжатие консолидированного геополимерного композита на его основе.

Таким образом, следующим этапом апробации методики было приготовление вяжущих геополимерных паст на основе исследуемых зол-уноса.

Таблица 3.19 – Расчетные значения комплексного параметра K для исследуемых зол-уноса

Зола-уноса, страна-производитель	Matla	Lethabo	Lafarge	Троицкая ГРЭС	Новотроицкая ТЭС
Параметр K	2,91	2,26	6,12	6,44	3,21

Образцы геополимеров были синтезированы путем добавления водного раствора NaOH к золе-уноса. Все полученные пасты были равной подвижности (в диапазоне 170–180 мм), которая определялась по расплыву конуса. После смешения водного раствора гидроксида натрия и золы-уноса, полученные пасты были заформованы в формы-балочки 40×40×160 мм, уплотнены на вибростоле и подвержены термической обработке при температуре 70 ºС в течение 24 часов с дальнейшей расформовкой и выдержкой при температуре 23±2 °С и относительной влажности 55±5 % до момента испытания. Определение прочности при сжатии для затвердевших образцов производилось в возрасте 28 суток.

Полученные показатели прочности на сжатие для геополимерных паст на основе исследуемых зол представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Показатели прочности на сжатие для геополимерных паст на основе исследуемых зол

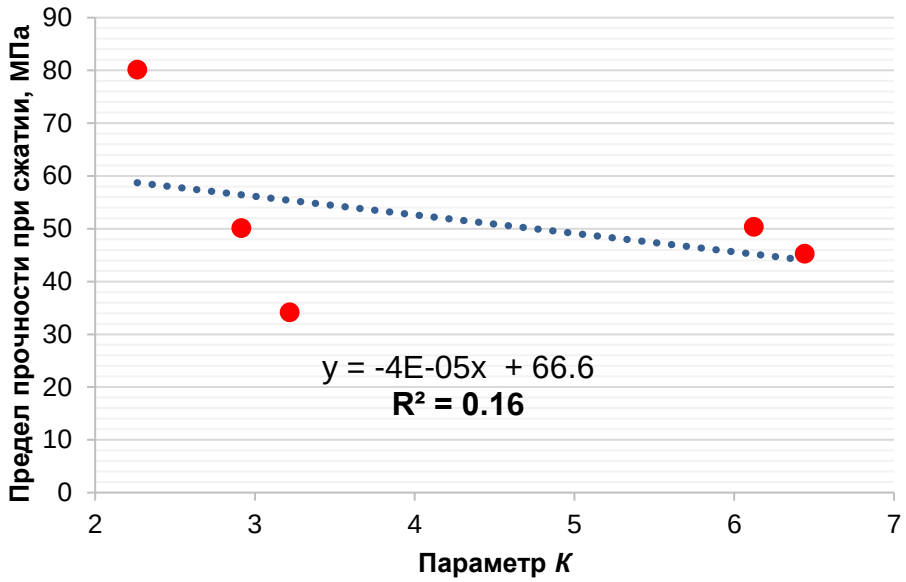
Зола-уноса, страна-производитель	Matla	Lethabo	Lafarge	Троицкая ГРЭС	Новотроицкая ТЭС
Предел прочности при сжатии, МПа	50,1	80,1	50,3	45,2	34,1

Заключительным этапом апробации методики было установление степени корреляции между комплексным параметром *K* для зол-уноса и показателя предела прочности на сжатие для геополимерных паст на их основе (рисунок 3.30).

Анализ полученных графических зависимостей показал, что прямая корреляция (линейная зависимость, рисунок 3.30, а) между параметром *K* и прочностными характеристиками геополимерных паст очень слабая (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0{,}16$), что вполне логично объяснить, поскольку этот параметр включает в себя несколько независимых составляющих, увязанных между собой сложным расчётом.

Однако, в случае применения полиномиальной функции (рисунок 3.30, б) для полученной зависимости отчетливо прослеживается высокая степень корреляции (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0{,}86$).

а



б

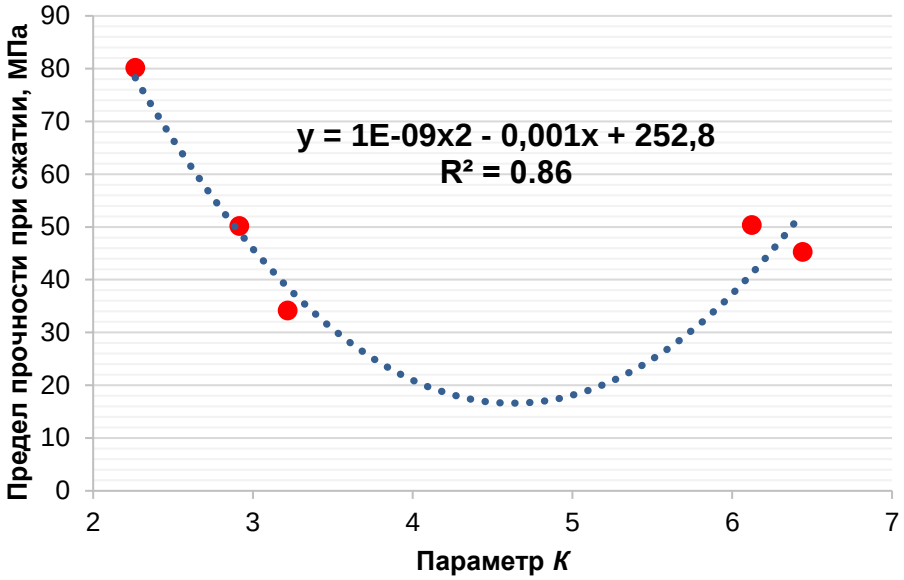


Рисунок 3.30 – Корреляция между комплексным параметром *К* для зол-уноса и показателем предела прочности на сжатие для геополимерных паст на их основе

Таким образом, можно предположить, что в соответствии с полученными результатами значение комплексного параметра *К* позволяет прогнозировать свойства алюмосиликатов с аморфной структурой в, частности, низкокальциевых зол-уноса в геополимерной системе с высокой степенью достоверности.

Предложенная методика оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья аморфной структуры демонстрирует высокую степень корреляционной зависимости и может быть предложена в качестве исходной оценки эффективности зол-уноса в условиях геополимерного синтеза.

Методика оценки реакционной способности сырья скрытокристаллической структуры

Для апробации концепции методики оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры[5] в рамках исследова-

[5] Экспериментально-аналитические аспекты этого исследования отражены в работах: *Кожухова, Н.И.* Структурообразование в щелочеактивированных алюмосиликатных вяжущих системах с использованием природного сырья различной кристалличности / Н.И. Кожухова, В.В. Строкова, М.И. Кожухова, И.В. Жерновский // Строительные материалы и изделия. – 2018. – Том 1. – № 4. – С.38 – 43. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-38-43; *Фомина, Е.В.* Влияние механоактивации на размерные параметры алюмосиликатных пород / Е.В. Фомина, Н.И. Кожухова, Ю.В. Пальшина,

ния были использованы три вида природного алюмосиликатного сырья с различной степенью кристалличности: гранит Воронежского месторождения с крупнокристаллической структурой; перлит Мухор-Талинского месторождения с нанокристаллической /скрытокристаллической структурой; обсидиан со стекловатой структурой. Химический состав выбранных алюмосиликатов, определенный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, представлен в таблице 3.21.

Таблица 3.21. – Химический состав используемых алюмосиликатов

Содержание элемента, мас. %									Σ
Материал	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	
Обсидиан	71,26	16,01	5,5	3,76	1,05	1,26	0,38	0,16	99,38
Перлит	69,54	18,34	4,41	4,62	1,09	0,43	0,54	0,15	99,12
Гранит	66,64	17,46	5,46	3,34	2,32	2,4	1,41	0,26	99,29

В основе предлагаемой методики оценки качества кристаллического алюмосиликатного сырья для синтеза геополимеров лежит определение интенсивности и характера поведения (преимущественно, растворения) зерен твердофазного вещества в условиях высокощелочной среды [386]. Предлагается гипотеза о том, что под действием щелочной активации происходит постепенное растворение частиц алюмосиликатной субстанции с одновременной реализацией в следствие этого эффекта следующих двух процессов:

– уменьшение размеров алюмосиликатных частиц в сторону меньших значений в результате постепенного растворения поверхностного слоя зерна и его перехода в $Na(K)_2O$-алюмосиликатный гель;

– увеличение концентрации гелеобразной субстанции растворенного компонента (кремнекислоты) в объеме щелочеактивированной алюмосиликатной системы.

Для проведения эксперимента были подготовлены суспензии, состоящие из

В.В. Строкова, А.Е. Фомин // Строительные материалы. – 2014. – № 10. – С. 28–33; *Фомина, Е.В.* Оценка эффективности применения алюмосиликатной породы в составе композиционных вяжущих / Е. В. Фомина, М.И. Кожухова, Н.И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 5. – С. 31–35.

высококонцентрированного водного раствора NaOH и порошкообразного алюмосиликатного компонента в соотношении 1:4 с последующим перемешиванием на смешивающем столике LS-110 (на базе научно-исследовательской лаборатории синтеза и исследований наносистем секции «Наносистемы в строительном материаловедении» БГТУ им. В.Г. Шухова) в течение 3 суток.

Для получения суспензий исходные алюмосиликатные представители были измельчены в шаровой мельнице до примерно равной удельной поверхности с целью обеспечения корректного сравнения в последующем полученных результатов (таблица 3.22).

Таблица 3.22 – Удельная поверхность алюмосиликатов после помола

Вид алюмосиликата	Значение удельной поверхности, $м^2/кг$		
	Перлит	Гранит	Обсидиан
	838,1	910,5	785,8

Результаты гранулометрического анализа (рисунок 3.31), реализованного с помощью лазерного анализатора частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus, показали, что кривые распределения частиц по размерам после помола до сопоставимой удельной поверхности имеют идентичный характер, и распределены в одном размерном диапазоне: 10–110 мкм.

С учетом предполагаемых изменений гранулометрических характеристик исследуемых природных алюмосиликатов в составе щелочеалюмосиликатной суспензии, в качестве ключевых индикаторов реакционной способности были выбраны следующие: изменение среднего размера зерен и изменение удельной поверхности алюмосиликата в составе щелочеалюмосиликатной суспензии в процессе щелочной активации.

В свою очередь, анализ минерально-фазового состава продемонстрировал существенное различие в исследуемых алюмосиликатных компонентах (таблица 3.23). Первоочередное внимание в результатах фазово-минерального состава следует обратить на колоссальные различия в содержании рентгеноаморфной фазы в исследуемых алюмосиликатах, как потенциально наиболее реакционно активной компоненты. Согласно данным таблицы 3.23, в составе гранита рентгеноаморфная фаза отсутствует.

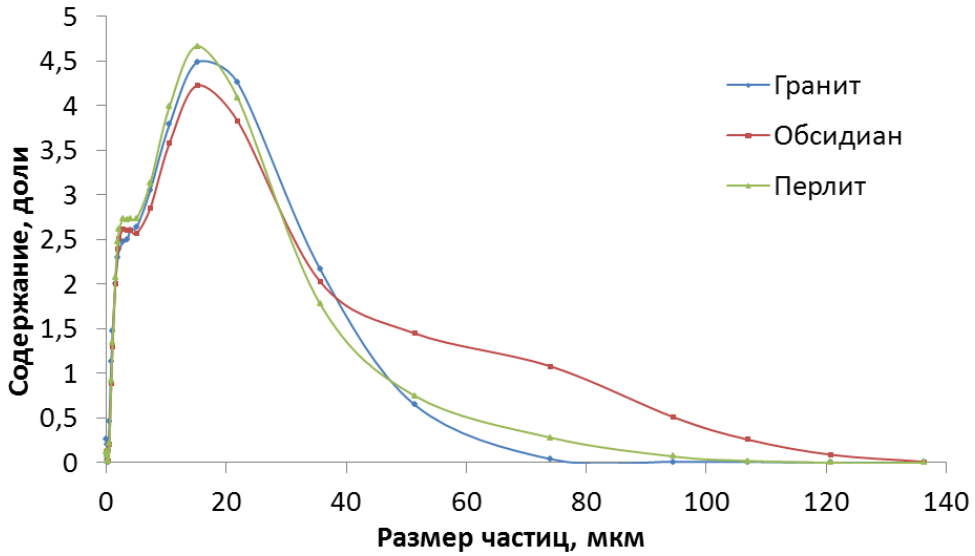


Рисунок 3.31 – Кривые гранулометрического распределения частиц по размерам для исследуемых природных алюмосиликатов

Таблица 3.23 – Минерально-фазовый состав исследуемых алюмосиликатов на основании данных полнопрофильного рентгенофазового анализа

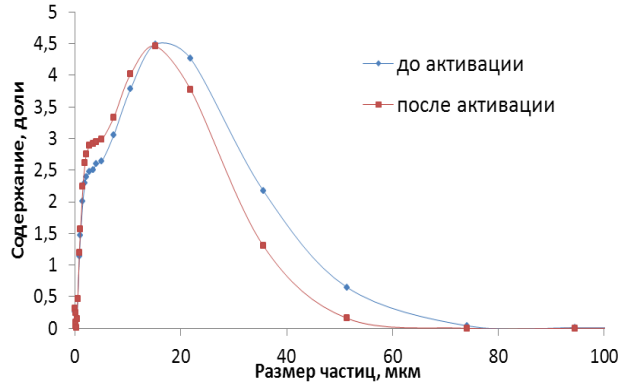
Вид алюмосиликата	Содержание минеральных составляющих, %				
	Кварц	Плагиоклаз	Слюды		Рентгеноаморфная фаза
Гранит	40-45	50-55	≤5		–
Обсидиан	–	–	–		100*
Перлит	Кварц (низкотемпературный)	Анортоклаз		Кристобалит	Рентгеноаморфная фаза
	0,4	1,4		0,81	97,38**

* В случае обсидиана рентгеноаморфная фаза представляет собой абсолютно аморфное вещество (стекло), характеризующееся нулевой степенью кристалличности, т.е. 100 % стеклофазы.
** В случае перлита рентгеноаморфная фаза состоит из наноразмерных кристаллических образований (скрытокристаллическая структура)

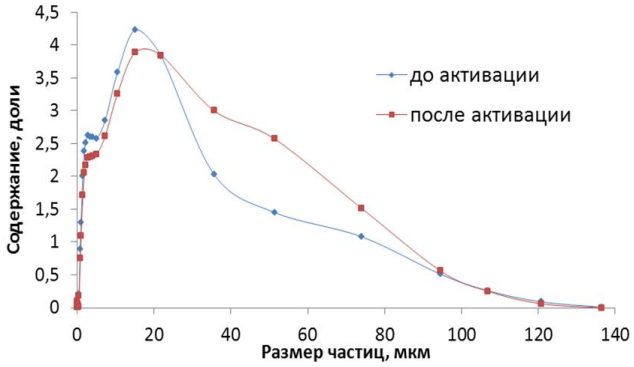
В то же время, различия в данном показателе для перлита и обсидиана незначительны.

Однако, в силу генетических особенностей происхождения, рентгеноаморфная составляющая обсидиана представляет собой стеклофазу, а для перлита – это субстанция скрытокристаллической / нанокристаллической структуры, что подразумевает под собой принципиальное различие.

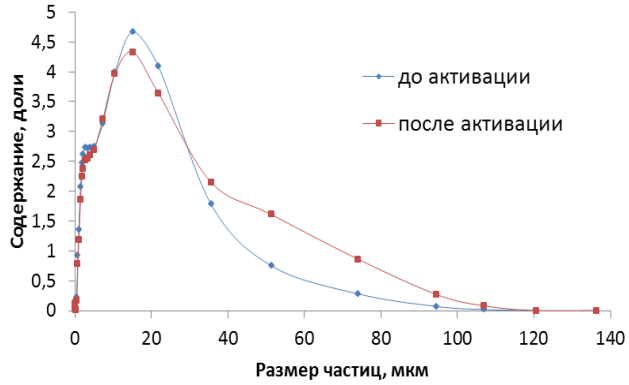
С целью оценки эффекта активации исследуемых разновидностей природного сырья в условиях высокощелочной среды, после 3-суточного перемешивания на смешивающем столике экспериментальные щелочеалюмосиликатные суспензии были повторно подвержены гранулометрическому анализу для изучения динамики изменения характера кривых распределения и показателей удельной поверхности (рисунок 3.32, таблица 3.24). Полученные гранулометрические зависимости (рисунок 3.32) демонстрируют, что зерна гранита в условиях воздействия высокощелочной среды имеют тенденцию к уменьшенью (кривая после активации смещается влево от исходной), т.е. происходит процесс прямой солюбилизации (растворения). В то же время, для перлита и, в большей степени – для обсидиана, кривые, характеризующие распределение частиц после активации, смещается в область бóльших значений, т.е. в этом случае наблюдается обратная солюбилизация.



гранит



обсидиан



перлит

Рисунок 3.32 – Кинетика изменения характера кривых распределения частиц алюмосиликатов в процессе высокощелочной активации

Эти данные подтверждаются аналогичной тенденцией изменения среднего размера зерен (таблица 3.24), что, на первый взгляд, противоречит здравому смыслу, поскольку логичным был бы следующий сценарий: чем ниже степень кристалличности, тем активней идет процесс растворения, тем мельче зерна после активации в течение одного и того же периода времени.

Однако, согласно гипотезе предложенной концепции методики определения реакционной способности для алюмосиликатов кристаллической структуры, представленной в виде механизма образования системы «гелеобразный слой – растворяемое зерно алюмосиликата» (см. глава 2.5.2, рисунок 2.11), обратную солюбилизацию для алюмосиликатов с более аморфной структурой можно объяснить следующим образом.

В случае с гранитом как с представителем крупнокристаллической структуры и, следовательно, с наименьшей реакционной способностью, происходит классическое постепенное растворение частиц с уменьшением их размера.

В случае перлита и обсидиана, также имеет место прямая солюбилизация, но, благодаря более нанокристаллической и стекловатой структур, соответственно высокой реакционной способности в высокощелочной среде, растворенные частицы одновременно вступают в химическое взаимодействие с щелочными катионами, образуя сплошную гелеобразную щелочеалюмосиликатную субстанцию, которая, в свою очередь, начинает химически реагировать с нерастворенными зернами алюмосиликата.

В результате образуется единый конгломерат «гелеобразный слой – растворяемое зерно алюмосиликата», который в процессе гранулометрического анализа сохраняет свою целостность, что, в итоге, и дает эффект «укрупнения» частиц. На заключительном этапе апробации этой методики была предпринята попытка установления корреляционной зависимости между гранулометрическими параметрами щелочеактивированной суспензии: изменение среднего размера частиц алюмосиликата и удельной поверхности твердой фазы в процессе щелочной активации и реакционная способность в форме прочностных характеристик затвердевшей геополимерной пасты, с учетом различной степени кристалличности структуры алюмосиликата. Для этого были заформованы образцы-балочки размером 4×4×16 см из молотых алюмосиликатов, активированных водным раствором NaOH. На этом этапе эксперимента были использованы алюмосиликаты с меньшей удельной поверхностью: ≈ 550–560 м^2/кг. Затвердевшие геополимерные пасты были подвержены испытанию прочности на сжатие в возрасте 28 суток (таблица 3.24, рисунок 3.33).

Таблица 3.24 – Динамика изменения размера частиц и удельной поверхности твердой фазы алюмосиликатов после щелочной активации и их взаимосвязь с показателями прочности геополимерных паст на их основе

№ п/п	Тип алюмосиликата	Средний размер частиц, мкм		Среднее изменение, %	Удельная поверхность, $м^2/кг$		Среднее изменение, %	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут, МПа
		до активации	после активации		до активации	после активации		
1	Гранит	11,4	9,5	16*	910,5	1003,6	10	1,2
2	Обсидиан	14,5	17,9	–26**	785,2	642,2	–15	35,7
3	Перлит	11,7	14,2	–21	838,1	774,5	–7	28,5

* – уменьшение размера
** – укрупнение частиц

Оценивая характер хода кривых, представленных на рисунке 3.33, можно проследить следующую зависимость: увеличение удельной поверхности и среднего размера частиц в процессе щелочной активации способствует повышению прочности на сжатие образцов геополимерных паст, т.е. наблюдается прямо пропорциональная зависимость. В то же время прослеживается тенденция увеличения прочности геополимера по мере снижения степени кристалличности используемого алюмосиликата. Так, для гранита, характеризующегося крупнокристаллической (полнокристаллической) структурой, щелочная активация способствует уменьшению среднего размера частиц и увеличению удельной поверхности суспензии. При этом, геополимерные пасты, синтезированные на основе гранита, демонстрируют минимальную прочность на сжатие (1,2 МПа).

В тоже время, для перлита и, в большей степени, обсидиана, для которых характерны нанокристаллическая (скрытокристаллическая) и аморфная (по сути, стекловатая) структура, соответственно, аналогичный этап щелочной активации приводит к снижению удельной поверхности и увеличению среднеразмерного показателя зерен суспензии. При этом, наиболее высокий показатель прочности де-

монстрирует геополимерная система на основе обсидиана (35,7 МПа) и незначительно ниже – на основе перлита (28,5 МПа). Таким образом, предложенный механизм образования системы «гелеобразный слой – растворяемое зерно алюмосиликата» (см. глава 2.5.2, рисунок 2.11), с точки зрения формирования структуры и, как следствие, прочностных характеристик, также подтверждается.

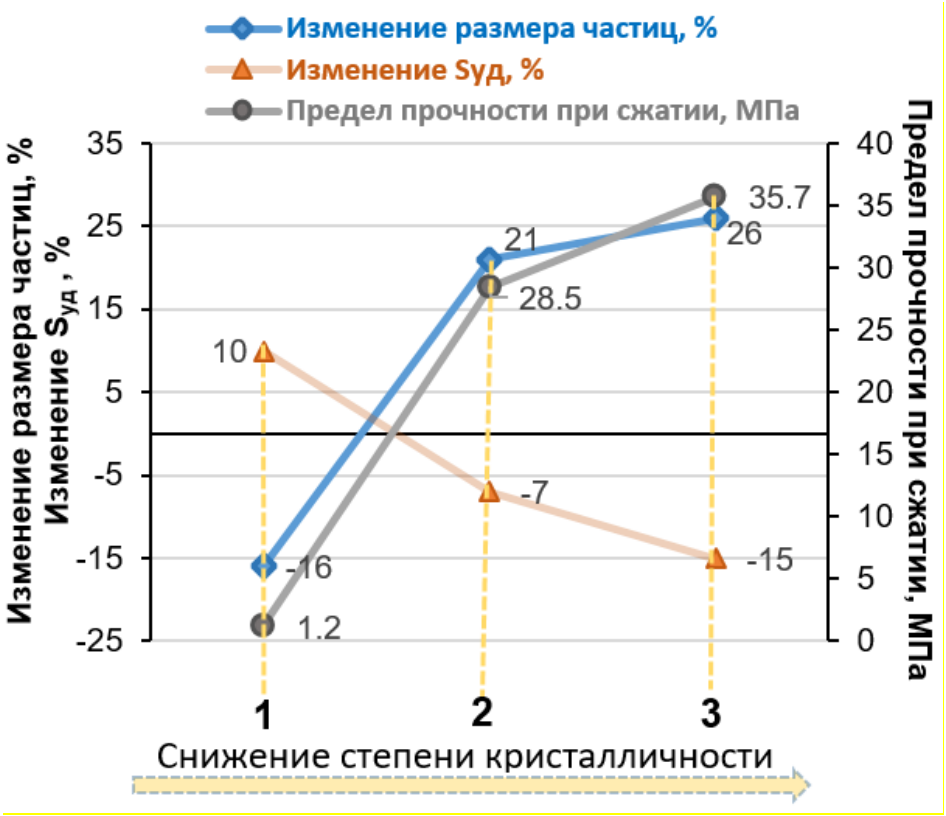


Рисунок 3.33 – Влияние степени кристалличности алюмосиликатов на изменения удельной поверхности, среднего размера в высокощелочной среде и формирование прочностных характеристик геополимерных вяжущих: 1 – гранит (полнокристаллическая структура); 2 – перлит (скрытокристаллическая / нанокристаллическая структура); 3 – обсидиан (стекловатая структура)

В результате проведенного исследования установлено ключевое влияние специфики структуры алюмосиликатного сырья на характер его преобразования в условиях щелочного воздействия. На основании полученных в процессе исследования экспериментальных данных установлена следующая закономерность: щелочная активация алюмосиликата с полнокристаллической структурой (гранит) в виде суспензии приводит к увеличению его дисперсности и уменьшению размера частиц, при этом, обеспечивая минимальное значение по прочности. В то же время,

процедура щелочной активации компонентов с нанокристаллической и стекловатой структурами (перлит и обсидиан, соответственно) вызывает обратный эффект: снижение удельной поверхности и увеличение среднего размера частиц, а также формирование довольно высокой прочности на сжатие: в большей степени для обсидиана, в меньшей степени – для перлита в виду формирования конгломерата «гелеобразный слой – растворяемое зерно алюмосиликата».

Таким образом, на основании установленных закономерностей следует полагать, что предложенная методика оценки качества алюмосиликатного сырья с кристаллической структурой для синтеза геополимеров, в основе которой лежит корреляционная зависимость между количественными показателями гранулометрических характеристик алюмосиликатной суспензии в процессе щелочной активации и прочностными характеристиками затвердевших геополимерных паст, продемонстрировала свою работоспособность и может быть использована для оценки реакционной способности алюмосиликатов кристаллической структуры в условиях геополимерного синтеза.

3.5 Корреляция методик оценки реакционной способности алюмосиликатов как сырья для геополимерных вяжущих

Следствием отсутствия каких-либо нормативных документов, регламентирующих требования к сырью, а также характеристикам геополимерных продуктов, как уже было упомянуто в главе 3.4, является отсутствие каких-либо подходов и принципов при оценке базовых критериев качества как для прекурсоров, так и для конечного геополимерного композита. На основании этого логично было бы предположить, что эта ситуация послужила хорошим стимулом для ученых при разработке этих методов и подходов, в частности, реакционной способности алюмосиликатного сырья, как наиболее значимого фактора в технологии геополимерного синтеза.

Так, в результате литературного обзора был обнаружен ряд научных исследований [334–336, 387–391], посвященных изучению отдельных факторов, вносящих вклад в формирование реакционно-активных элементов в составе алюмосиликатного сырья, способствующих их химическому взаимодействию и, как

следствие, образованию щелочеалюмосиликатных структур.

Преобладающее количество результатов по данному направлению получено и описано для геополимерных вяжущих систем на основе низкокальциевых золуноса ТЭС. Фокус на низкокальциевых золах со стороны исследователей, прежде всего, ассоциирован с тем, что именно этот вид алюмосиликата по всем эксплуатационным показателям является наиболее предпочтительным в выбранной области функционирования. Ниже приведены существующие на сегодняшний день наиболее распространенные методики оценки качества сырья для геополимеров, ориентированные на низкокальциевые золы-уноса ТЭС, т.е. они применимы для ограниченного перечня сырьевых материалов, характеризующихся преимущественно аморфной структурой.

На основании проведенного анализа следует отметить, что, существующие методики оценки качества алюмосиликатного сырья для вяжущих щелочной активации, в частности, геополимеров, имеют фокус на материалы, состоящие преимущественно из стеклофазы и, в целом, основаны на определении реакционной способности этой стеклофазы. Однако, подходы различных научных школ имеют свои особенности.

Так, группой испанских ученых [336, 387] разработан и предложен расчетный метод определения реакционной способности золы-уноса. В основе метода лежит количественное определение доли растворенной алюмосиликатной составляющей в составе золы в результате ее обработки водными растворами кислот (1 %-ой HF или 5 %-ой HCl) с последующей термической обработкой полученной суспензии при температуре 1000 ℃.

В качестве показателя реакционной способности в данной методике использованы: фактор α (доля растворенной алюмосиликатной составляющей) и параметр IR – доля нерастворимого остатка (%). Эти параметры связаны между собой формулами (3.9) и (3.10) [388–390]:

$$IR(\%) = \frac{M_{финал}}{M_{исх}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\alpha(\%) = 100 - IR(\%) \quad (3.10)$$

где $M_{исх}$ – исходная масса навески золы-уноса;

$M_{финал}$ – масса нерастворенного остатка после обработки исходной навески в растворе HCl (HF) и последующей термической обработки при 1000 °C.

Кроме того, этой же группой исследователей представлены сведения о более комплексном расчетном методе определения реакционной способности алюмосиликатного сырья, в основе которого лежит изучение структурных особенностей составляющих элементарных единиц стеклофазы и характера их взаимодействия между собой [334] с использованием дополнительных аналитических методов: количественного РФА-анализа с использованием алгоритма Ритвельда и ЯМР-спектроскопии.

В исследовании [377] предложена методика оценки реакционной способности зол-уноса, где в качестве определяющего параметра, непосредственно оказывающего влияние на структурные особенности стеклофазы, используется соотношение основных химических элементов: кремния и кислорода (Si/O), предложенное ранее в классических работах, направленных на изучение структуры силикатов [239, 343], а также шлакощелочных вяжущих [335]. Как уже было подробно описано в главе 2.2, указанное соотношение имеет прямую связь с характером взаимодействия элементарных $[SiO_4]^{-4}$-элементов, которые являются структурообразующими в низкокальциевых алюмосиликатах. Учитывая химическую природу связи $[SiO_4]^{-4}$-элементов, речь идет о SiO_2-полимеризации рентгеноаморфной фазы или степени SiO_2-связности – f_{Si}, которая рассчитывается по формуле, предложенной А.А. Аппеном [343].

Кроме того, следует напомнить, что в рамках данной диссертационной работы предложена и описана концепция (см. глава 2.5.1), а также, разработана и апробирована методика (см. глава 3.4.1) оценки реакционной способности низкокальциевых зол-уноса путем использования комплексного параметра K [375, 376], представляющего собой совокупность таких характеристик зол-уноса как форма, размер, гранулометрия частиц, их химический и минеральный составы.

Таким образом, исходя из приведенных методик оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья для синтеза геополимеров в качестве ключевых используются различные параметры[6]. Поэтому на данном этапе исследований

[6] Результаты данного исследования отражены в работе: *Kozhukhova, N. I.* Correlation of quality assessment methods of class F fly ash for geopolymers synthesis / N. I. Kozhukhova, I. V. Zhernovsky, M. I. Kozhukhova, E. V. Voitovich // Materials Science Forum. – 2019. – Vol.974. – P. 61–66. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.974.61.

предпринята попытка установления корреляции между параметрами оценки реакционной способности алюмосиликатов, содержащих в своем составе стеклофазу, используемых в выше описанных методиках: параметры *IR, α,* f_{SiO_2} и *K*, а также степень влияния каждого из этих параметров на показатели предела прочности при сжатии геополимерных паст на основе рассматриваемых зол, как интегрального показателя их реакционной способности.

Для определения параметра *α* или доли нерастворенного алюмосиликата в качестве алюмосиликатов с высоким содержанием стеклофазы были использованы пять видов низкокальциевых зол-уноса, применяемых в диссертационной работе: Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge, Lethabo и Matla. В качестве агрессивной среды для реализации процесса растворения был использован 5 %-ный раствор HCl. [387, 388]. Для этого 1 г каждой золы-уноса был помещен в мерную колбу и разбавлен 5 %-ным раствором HCl с последующим естественным растворением в течение 24 часов, промывкой, фильтрацией суспензий и их термической обработкой при температуре 1000 °C. Параметр *α* определяли по формулам (3.9) и (3.10). Значения рассчитанных параметров реакционной способности *α*, используемых в различных оценочных методиках, представлены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Значения основных параметров реакционной способности, используемые в различных оценочных методиках

Параметр	Зола-уноса, страна-производитель				
	Matla	Lethabo	Lafarge	Троицкая ГРЭС	Новотроицкая ТЭС
Масса нерастворенного вещества, P_{final} (г)	0,17	0,11	0,37	0,57	0,39
Доля растворенной α, (%)	83	89	63	43	61
Содержание стеклофазы, C (%)	72,9	71,5	68,4	70,1	60,5
* Степень Si/O связности, f_{Si}	0,279	0,255	0,323	0,321	0,332
* Предел прочности при сжатии, $R_{сж}$ (МПа)	50,1	80,1	50,3	45,2	34,1
* Параметр *K*	2,91	2,26	6,12	6,44	3,21

* Данные взяты из результатов, полученных главе 3.4.1

Логично предположить, что выбор используемых в вышеописанных методиках параметров, так или иначе отражающих реакционную способность алюмосиликатного компонента при геополимерном синтезе, неслучаен и основывается на базовых стехиометрических и структурно-химических принципах механизма геополимеризации, отраженных в перечне базовых критериев эффективности (см. глава 2.3, рисунок 2.6). Поэтому первым этапом этого исследования было сопоставление и определение степени взаимосвязи этих параметров реакционной способности между собой.

Полученные графические зависимости (рисунок 3.34) показали, что степень взаимосвязи разная и варьируется в широком диапазоне в зависимости от сравниваемых параметров.

Так, наиболее высокая степень корреляции наблюдается между параметрами α и f_{Si}: $R^2 = 0,74$; наиболее низкая – между параметром α и содержанием стеклофазы: $R^2 = 0,16$, т.е. корреляция практически отсутствует. По степени увеличения корреляционной зависимости рассматриваемые пары параметров могут быть проранжированы в следующей последовательности: «параметр α – содержание стеклофазы» (0,16) → «параметр f_{Si} – содержание стеклофазы» (0,49) → «параметр α – параметр f_{Si}» (0,74). При этом, для всех зависимостей характерно, что полиномиальная зависимость обеспечивает более высокую степень корреляции (до 2,5 раз) по сравнению с линейной.

Как правило, классическим показателем реакционной способности прекурсора, например, цемента, является показатель его компрессионной прочности в консолидированном состоянии.

По аналогии, вторым этапом исследования было установление степени корреляции этих же параметров реакционной способности и показателей прочности на сжатие геополимерного камня (рисунок 3.35).

Результаты сравнительной оценки показали, что, согласно линейной зависимости, наиболее значимое влияние на прочностные характеристики геополимерного камня оказывает параметр f_{Si} ($R^2 = 0,75$) и в меньшей степени – содержание стеклофазы ($R^2 = 0,39$). При этом характер функции (линейная и полиномиальная) для параметра f_{Si} (рисунок 3.35, а) и содержания стеклофазы (рисунок 3.35, б) не оказывает значимого влияния.

В то же время, если в случае линейной зависимости параметр K и предел прочности при сжатии (рисунок 3.35, г) имеют весьма малую корреляцию ($R^2 =$

0,16), то при описании этой взаимосвязи полиномиальной функцией наблюдается наиболее высокая степень корреляции ($R^2 = 0,86$) из всех рассматриваемых.

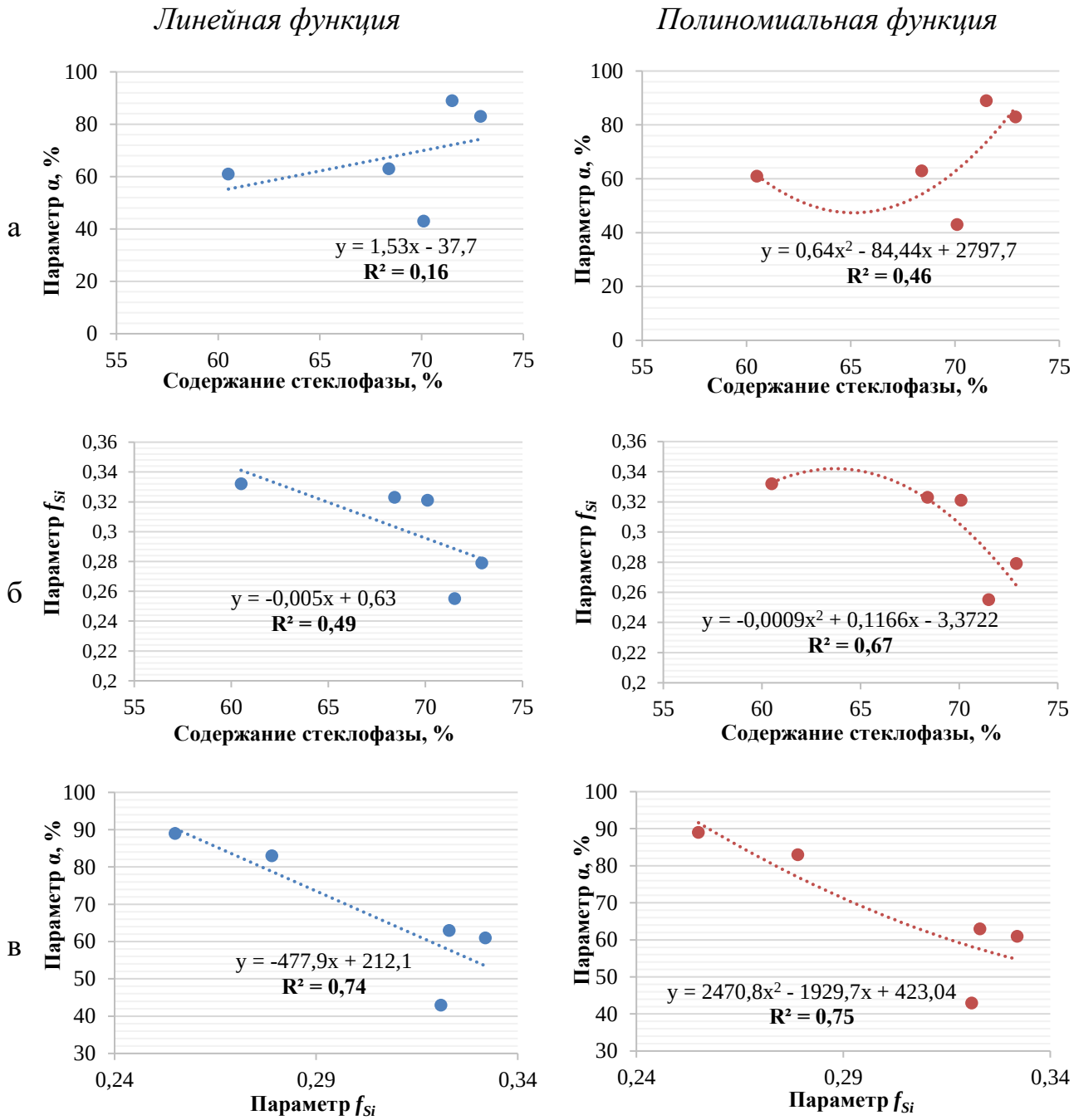


Рисунок 3.34 – Взаимосвязь между характеристиками зол-уноса: а – параметром α и содержанием стеклофазы; б – параметром f_{Si} и содержанием стеклофазы; в – параметрами α и f_{Si}

Таким образом, предпринятая попытка установления взаимосвязи между основными параметрами сырья из разных методик, ориентированных на алюмосиликатные материалы с высоким содержанием стеклофазы – низкокальциевые золы-уноса ТЭС – позволила выявить следующие закономерности:

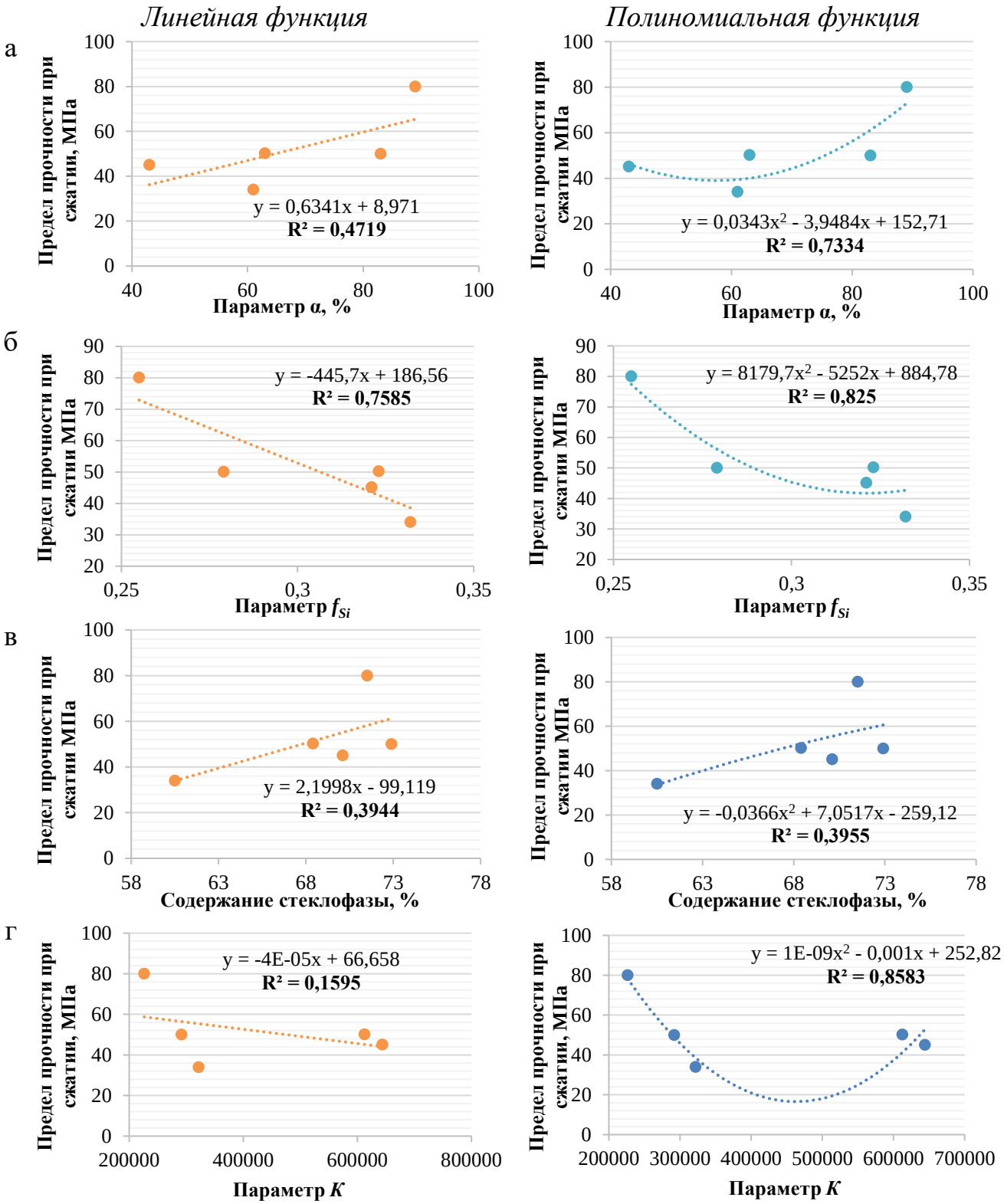


Рисунок 3.35 – Взаимосвязь между пределом прочности при сжатии и: а – параметром α; б – параметром f_{Si}; в – содержанием стеклофазы; г – параметром K

– установлена довольно низкая корреляция между концентрацией стекло-

фазы, которая отражает долю наиболее реакционно активной алюмосиликатной части, и прочностью на сжатие геополимеров на их основе (коэффициент достоверности аппроксимации R^2=0,39);

– степень корреляционной зависимости между такими генетическими параметрами зол-уноса, как содержание стеклофазы (*C*) и доля растворенной алюмосиликатной составляющей (параметр α), параметром *C* и степенью SiO_2-связности в аморфной фазе (параметр f_{Si}), а также параметрами α и f_{Si} продемонстрировала кардинально разные значения: R^2(C–α)=0,16; R^2(C–f_{Si})=0,49; R^2(f_{Si}–α)=0,74 (соответственно);

– степень корреляции между прочностью на сжатие и комплексным параметром *K* (форма, размер, гранулометрия частиц, их химический и минеральный составы) при описании полиномиальной функцией обеспечивает наиболее высокое значение корреляции: R^2=0,85.

Феномен наиболее высокого показателя корреляции параметра *K* с реакционной способностью зол-уноса, представленной в виде прочности на сжатие, имеет под собой вполне логичную основу: он представляет собой комплекс генетических характеристик сырья (форма, размер, гранулометрия частиц, их химический и минеральный составы, а также структурные особенности стеклофазы). В то время как использование только одного характеристического показателя не позволяет однозначно определить реакционную способность зол-уноса в геополимерной системе, использование некоего комплексного параметра (параметра *K)* позволяет одновременно учитывать все базовые показатели, влияющие на реакционную способность алюмосиликата в условиях геополимерного синтеза.

В тоже время, важно напомнить, что сырьевая база для геополимеров включает в себя широкий перечень потенциально пригодного алюмосиликатного сырья, такого как гранит, перлит, нефелин и т.д. Эти материалы в полной мере количественно соответствуют таким параметрам сырьевых компонентов для геополимеров, как соотношение оксидов SiO_2/Al_2O_3, концентрация щелочноземельных оксидов CaO и MgO. Однако, эти материалы характеризуются кристаллической структурой.

В главе 3.4.2 предложена методика, ориентированная на оценку реакционной способности низкокальциевых алюмосиликатов с кристаллической структурой в

высокощелочной среде. Согласно этой методики, ключевым параметром реакционной способности является степень кристалличности структуры: крупнокристаллическая, мелкокристаллическая, скрытокристаллическая. Согласно полученным результатам по апробации данной методики установлено, что реакционная способность (в виде прочности на сжатие) и степень кристалличности имеют обратно пропорциональную зависимость.

Однако, исследования, ориентированные на разработку методик оценки качества алюмосиликатных прекурсоров с кристаллической структурой в геополимерах не встречаются в открытых литературных источниках. Вероятно, это ассоциировано с тем, что вещества с кристаллической структурой, априори, менее реакционно активны по сравнению с аморфно структурированными. Поэтому, реализация сравнительной оценки аналогичных методик (как для материалов, содержащих стеклофазу) для кристаллически структурированных алюмосиликатов на сегодняшний день не представляется возможным.

3.6 Характеристики активирующих и модифицирующих компонентов для геополимерных вяжущих

В главе 1.2 диссертации был дан анализ мирового опыта синтеза геополимерных вяжущих материалов, который продемонстрировал, что при производстве композитов с тем или иным функциональным назначением, в составе геополимерного вяжущего используется не только основной алюмосиликатный компонент, но также и различные мидифицирующие добавки. Так, проведенный обзорный анализ научных исследований, посвященных геополимерным системам, показал, что при синтезе геополимеров могут быть использованы различные модифицирующие добавки, позволяющие повысить эффективность основного компонента и, как следствие, улучшить эксплуатационные характеристики конечного продукта.

Существует ряд примеров введения дополнительных компонентов в геополимерную систему с целью ее модификации. В качестве модификаторов используются компоненты различной природы (органические и минеральные), различного генезиса (отходы промышленности, природное или попутно добываемое сырье, синтезированные вещества), химического состава, морфологии и т.д. [191, 192, 392–398]. Введение того или иного модификатора позволяет придать необходимые

свойства или улучшить уже имеющиеся в синтезируемом геополимерном материале. Как правило, это обеспечивается либо за счет синергетического эффекта, как результата взаимодействия двух или более компонентов, либо за счет совокупного эффекта самостоятельной работы всех составляющих системы в отдельности.

Для проведения исследований на данном этапе работы в качестве модифицирующих агентов были использованы следующие: портландцемент ЦЕМ I 42.5 Н (АО «Себряковцемент», Россия), каолин месторождения Журавлиный Лог (г. Челябинск, Россия) и метакаолин синтезированный в лабораторных условиях. Выбор этих компонентов в качестве модификаторов основан на результатах обзорного анализа, а также обоснован сродством структур с основным алюмосиликатным сырьем.

Портландцемент ЦЕМ I 42.5 Н, с удельной поверхностью 320 $м^2$/кг соответствует ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия». Минеральный состав используемого портландцемента представлен следующими фазами: C_3S – 50,4–60,1%; C_2S – 23,6–29,2%; C_3A – 3,5–5,3%; C_3AF – 7,9–13,6%; гипс – 1,3–7,0%.

Каолин представляет собой мономинеральную глинистую породу, как правило, белого цвета, породообразующим минералом которой является слоистый алюмосиликат каолинит $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Формирование породы происходит в процессе выветривания и, как следствие, разрушения полиминеральных горных пород магматического либо метаморфического генезиса, содержащих в своем составе полевые шпаты или первичные каолины, такие как гнейсы, граниты и др. Для каолинита характерна слоистая структура из тетраэдров SiO_4 и октаэдров AlO_6, образующих элементарную пластинкообразную ячейку (рисунок 3.36).

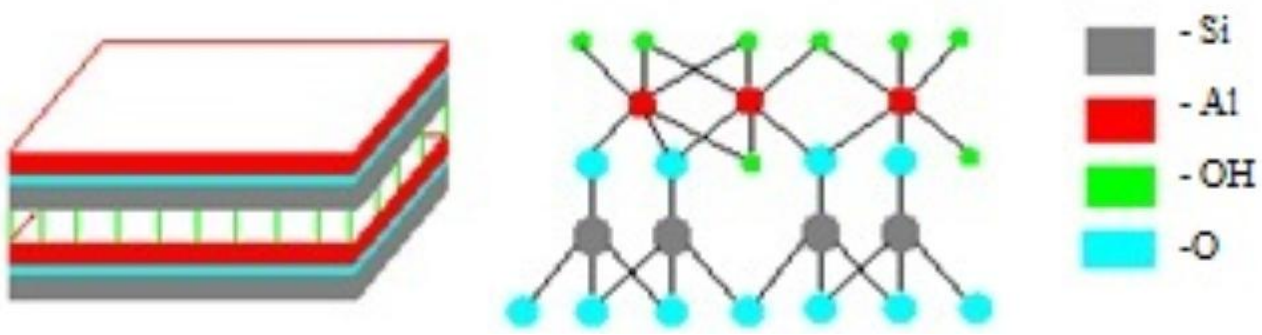


Рисунок 3.36 – Структура обогащенного каолина [399]

Как правило, размерные параметры элементарных пластинчатых блоков каолина колеблются в пределах 0,1–3,0 мкм по ширине, и 0,05–2 мкм по высоте. Присутствие гидроксильных групп на поверхности элементарной каолинитовой ячейки способствует повышению смачиваемости водой. При этом, в каолинитовой породе с низкой степенью кристаллизации незначительная доля H_2O-молекул присутствует в межячеистом пространстве. Однако молекулы воды в незначительном количестве могут находиться между пакетами, в особенности у плохо окристаллизованных каолинов. Для такого рода каолинита, в частности, месторождения Журавлиный Лог, средняя толщина ячейки в среднем составляет 7,2 Å (ангстрем).

С точки зрения устойчивости к воздействию высоких температур каолинит следует отнести к глинам с высокой степенью термостойкости (высокоогнеупорным), температура плавления которых составляет 1750–1800 °С и выше.

В зависимости от содержания щелочных оксидов каолиниты классифицируют на нормальные (содержание K_2O 0,3–0,5 %) и щелочные (содержание K_2O от 1,7 до 4–6 %) [400], для которых показатели водопоглощения после высокотемпературной обработки при 1350 °С различаются значительно: 5–7 % и 1,5–3 %, для нормального и щелочного каолинов, соответственно. Значение усадки практически не зависит от щелочности: 14–15 % и 15–16 %, для нормального и щелочного каолинов, соответственно.

Метакаолин представляет собой высокореакционный, метастабильный продукт дегидратации каолина, полученный обжигом при 650–850 °С в результате реакции дегидроксилирования по следующей схеме:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \qquad (3.11)$$

Метакаолин является промежуточной фазой в цепи температурных трансформаций «каолин – муллит». При этом, необходимо отметить принципиальное различие между метакаолином и шамотом. Шамот представляет собой смесь глин: огнеупорной и каолиновой, обожженных в температурном диапазоне 1300–1500 °С, представленных в виде спека.

В рамках данного исследования метакаолин был синтезирован в лабораторных условиях путем предварительной сушки и дальнейшей дегидратации каолина в муфельной печи в течение 4 часов при температуре 700 °С.

Гранулометрический анализ.

С целью изучения размерных характеристик используемых порошкообразных минеральных модификаторов, в рамках исследования был оценен их гранулометрический состав с использованием лазерной гранулометрии. В качестве аналитического оборудования для этих целей был применен лазерный анализатор размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus. Результаты проведенного гранулометрического анализа отражены на рисунке 3.37.

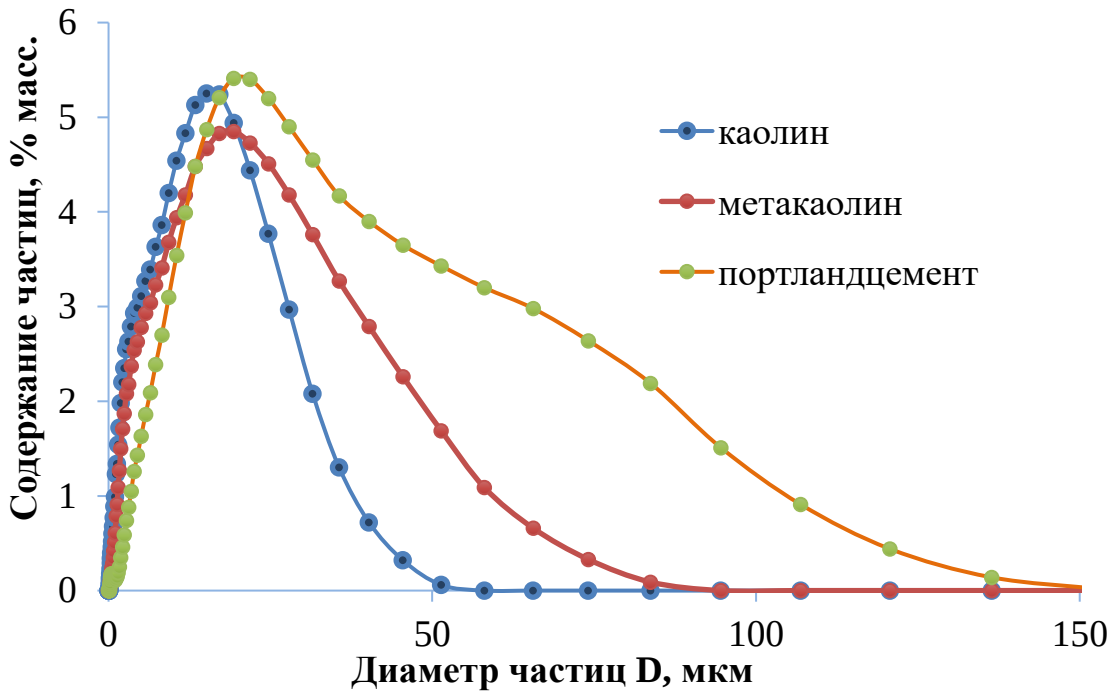


Рисунок 3.37 – Гранулометрия исследуемых минеральных компонентов в качестве модификаторов: портландцемент, каолин и метакаолин

На основании полученных кривых размерного распределения частиц (рисунок 3.37), можно констатировать, что основная доля частиц для каолина охватывает размерный диапазон 2–37 мкм, в котором сосредоточено более 80 % зерен. Оставшиеся 20 % распределены в диапазоне от 37 до 50 мкм. Размерный пик приходится на диапазон от 15 до 25 мкм. Таким образом, довольно узкий разброс в размерном диапазоне позволяет говорить об относительно высокой монодисперсности каолина.

В те же время, гранулометрический состав используемого метакаолина охватывает более широкий размерный диапазон по сравнению с каолином, однако характер кривых распределения идентичен, и различия несущественны. Так, основной размерный диапазон распределения частиц для метакаолина (более 80 % зерен)

находится в пределах 2–60 мкм. Содержание частиц с размером от 60 до 90 мкм не превышает 20 %. В данном случае размерный пик приходится на диапазон от 17 до 30 мкм. Таким образом, метакаолин является более полидисперсным по сравнению с каолином. Это может быть связано с тем, что в процессе температурного синтеза метакаолина (в результате реакции гидроксилирования) происходит разрушение связей между элементарными пакетами каолинита, обеспечивая тем самым повышение дисперсности конечного продукта синтеза и, как следствие, увеличение степени его агрегации. Подтверждающим фактом агрегации частиц метакаолина служит незначительное смещение правой части кривой распределения в сторону больших размером, повышая тем самым степень полидисперсности этого материала.

Следует отметить, что кривая распределения для портландцемента (ее правая часть) наиболее сильно смещена в область больших размеров, что может быть объяснено значительно меньшей дисперсностью по сравнению с каолином и метакаолином (таблица 3.26, значения удельной поверхности), несмотря на сопоставимые показатели истинной плотности для этих компонентов (таблица 3.26, значения истинной плотности). Также кривая для портландцемента имеет наиболее широкий размерный диапазон среди используемых минеральных модификаторов: 3–140 мкм. Однако, общий диапазон распределения (от 3 до 140 мкм) и локация основных пиков (от 10–30 мкм) для трех кривых, в целом, совпадают.

Таблица 3.26 – Физико-механические характеристики используемых минеральных модификаторов

№ п/п	Вид минерального компонента	Параметры		
		Истинная плотность, кг/м^3	Удельная поверхность, м^2/кг	Средний (теоретический) диаметр частиц, мкм
1	Портландцемент	3050	320	26,2
2	Каолин	2610	1091	15,1
3	Метакаолин	2520	1170	10,3

Использование лазерного анализатора также позволило определить средний (теоретический) диаметр частиц для исследуемых модификаторов: 26,2 мкм, 10,3

мкм и 15,1 мкм для портландцемента, метакаолина и каолина, соответственно, что подтверждает наиболее высокую дисперсность у метакаолина.

РФА-анализ.

На основании выше приведенных результатов гранулометрии (рисунок 3.37), а также основных химических и физико-механических характеристик (таблицы 3.26 и 3.27), которые находятся в соответствии с общепринятыми данными, минеральные модификаторы портландцемент, каолин и метакаолин являются порошкообразными тонкодисперсными компонентами алюмосиликатного состава в большей степени – для каолина и метакаолина и, в меньшей степени – для портландцемента.

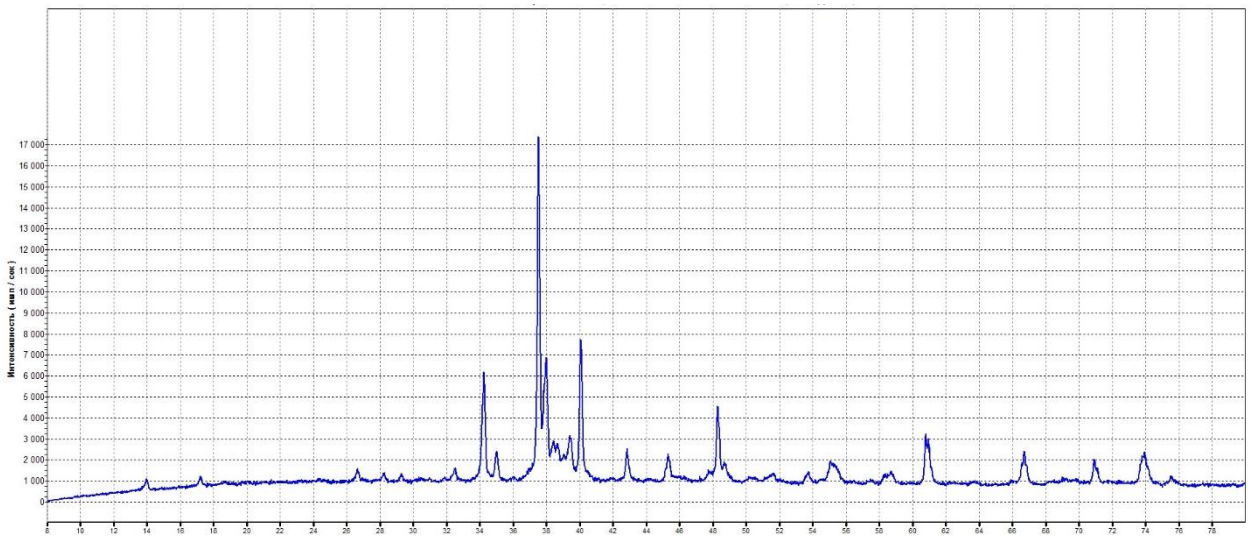
Таблица 3.27 – Химический состав используемых минеральных модификаторов

Модификатор	Содержание оксидов, масс. %											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	MgO	CaO	P_2O_5	SO_3	N_2O	п.п.п.	SiO_2/Al_2O_3
Портландцемент	19,13	5,21	3,58	0,32	0,6	1,28	65,38	–	3,47	–	0,23	3,67
Каолин	53,8	43,4	1,02	0,58	0,56	0,21	0,01	0,06	–	0,03	4,2	1,23
Метакаолин	53,1	42,8	0,7	0,3	0,9	–	0,15	–	–	0,02	0,4	1,24

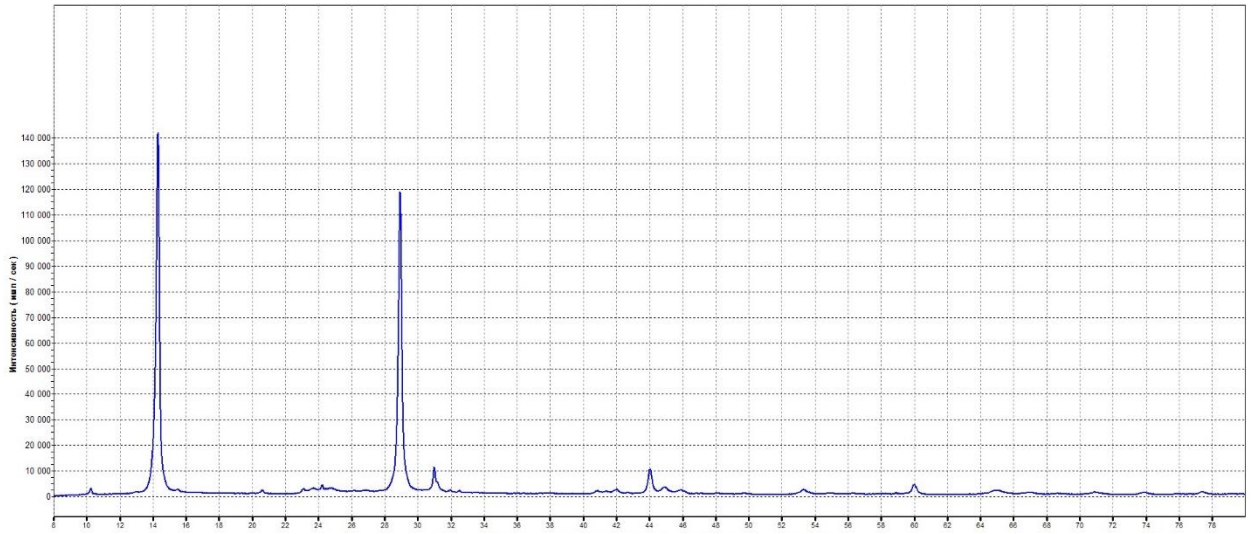
Для установления кристаллографических характеристик в рамках данного исследования применялся РФА-анализ, проведенный с помощью дифрактометра ARL X’tra с использованием медного катода $\lambda Cu_{K\alpha 1,2}$. Результаты РФА-анализа отражены на рисунке 3.38. Анализируя полученные рентгенограммы для трех видов модификаторов необходимо отметить их различную степенью кристалличности. Высокая степень кристалличности, которая подтверждается четко оформленными пиками на рентгенограммах, характерна для портландцемента и каолина (рисунок

3.38, а, б). При этом для каолина наблюдаются незначительно более широкие профили пиков.

а



б



в

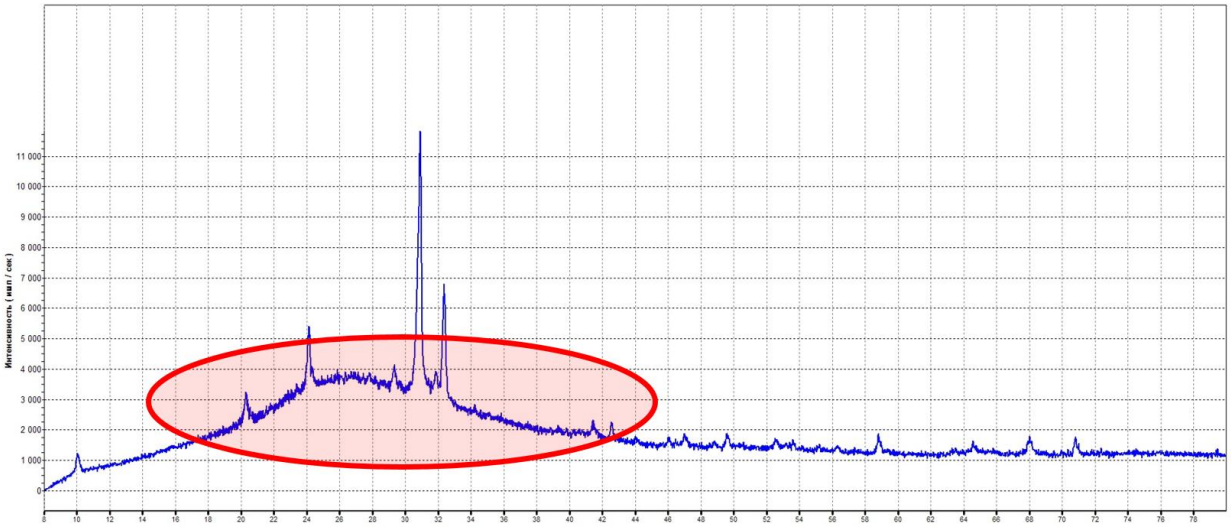


Рисунок 3.38 – Рентгенограммы модифицирующих агентов:

а) портландцемента; б) каолина; в) метакаолина

В результате расчетов было установлено, что ОКР (области когерентного рассеяния) или средние размеры кристаллитов составили 51 нм и 38 нм, для портландцемента и каолина, соответственно. Таким образом, цемент является более крупнокристалличным по сравнению с каолином.

Кроме того, портландцемент характеризуется полиминеральностью и включает фазы C_3S, C_2S, C_3A и C_3AF, в то время как каолин преимущественно состоит из кристаллического каолинита, поэтому его можно считать мономинеральным.

В свою очередь, рентгенограмма метакаолина носит иной характер. Она состоит из галло (рисунок 3.38, в, выделенная зона) в области углов отражения 15–35 2θ (°), что свидетельствует о преобладании в структуре рентгеноаморфной фазы.

Минералогический состав метакаолина представлен полностью аморфизованным каолинитом, а также малой долей кристаллической составляющей. Доказательством высокой доли аморфной составляющей является отсутствие на соответствующем РФА-спектре четких отражений кристаллических фаз – каолинита и муллита.

РЭМ-анализ.

Морфологические характеристики используемых минеральных модификаторов портландцемента, каолина и метакаолина (рисунки 3.39–3.41) были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

Анализируя РЭМ-снимки портландцемента (рисунок 3.39), следует отметить рыхлую морфологию с четко оформленными анизрметричными плотными зернами преимущественно кубовидной формы с широким разбросом по размеру: от пылевидных частиц размером менее 2 микрометров до крупных зерен 100–150 мкм.

Микроструктурный анализ каолина показал, что с точки зрения размеров и морфологии, его частицы представляют собой пластинчатые многослойные агрегаты с размерами от 3–5 мкм до 45–50 мкм (рисунок 3.40). Многослойность отчетливо просматривается на микрофотоснимке с более высоким разрешением. В тоже время структура метакаолина (рисунок 3.41) преимущественно состоит из более мелких пластинчатых агрегатов с размером 2–6 мкм. Однако, встречаются крупные представители пакетов с размером до 50–60 мкм, что полностью согласуется с данными гранулометрического анализа (рисунок 3.37).

Также следует отметить более рыхлую и более дисперсную структуру метакаолина по сравнению с каолином, что связано с разрушением гидратных связей между слоистыми пакетами каолинита в процессе дегидроксилирования.

Морфологические особенности минеральных модификаторов каолина и метакаолина схожи, однако, в структуре метакаолина кроме отдельных пластинчатых образований отчетливо просматриваются столбчатые пакеты пластинок, которые, предположительно, образовались в процессе высокотемпературной обработки каолина. Кроме того, микрофотоснимки подтверждают более высокую степень полидисперсности метакаолина по сравнению с каолином, для которого размерный диапазон отдельных частиц и их агрегатов характеризуется более высокой степенью однородности.

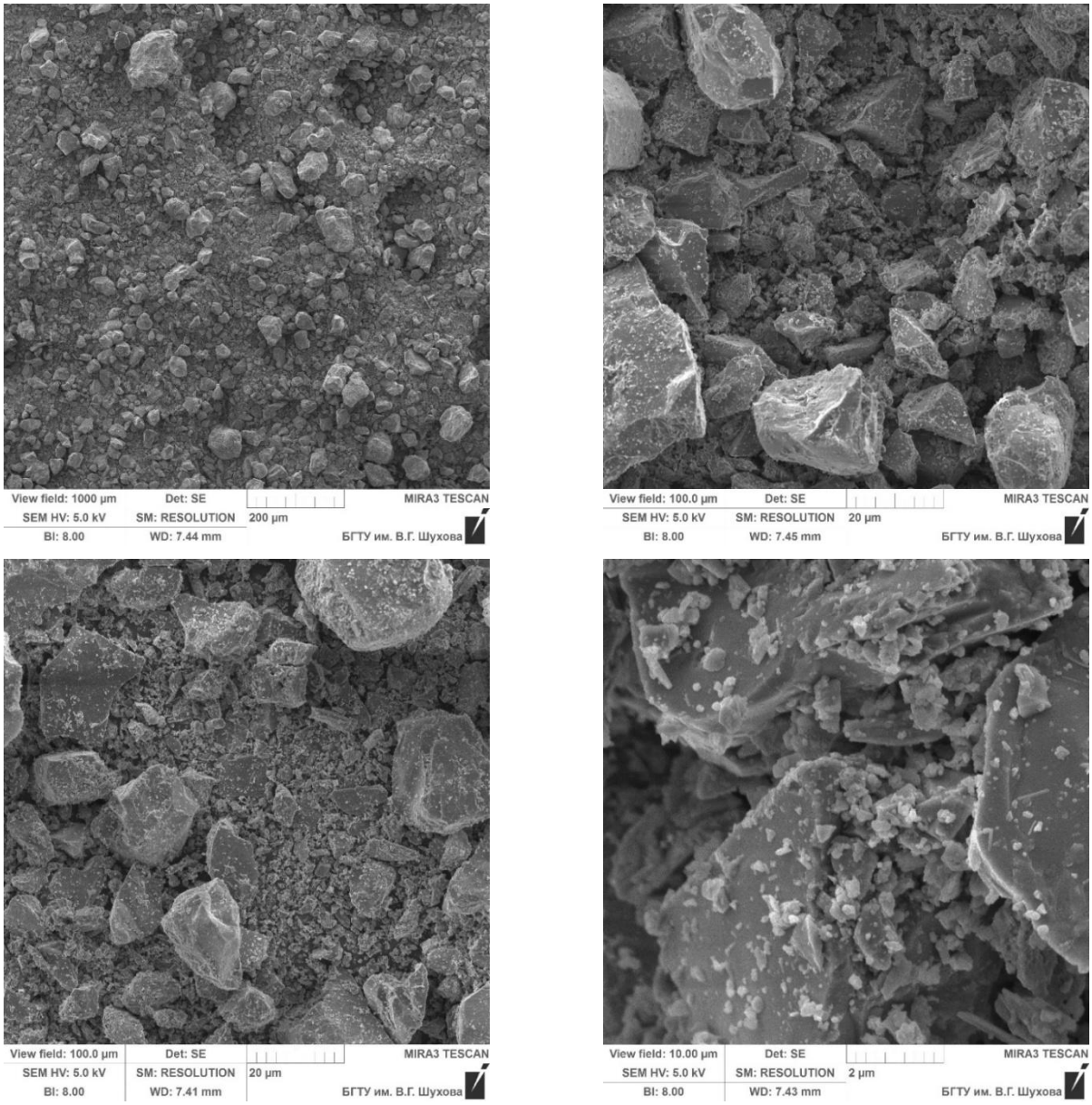


Рисунок 3.39 – Морфология частиц портландцемента

На РЭМ-снимках метакаолина более высокого разрешения также наблюдаются пластинки и конгломераты из них с размером порядка 500 нм.

ИК-спектроскопия.

Дополнительного исследования требуют модификаторы каолин и метакаолин. Это связано с тем, что с точки зрения химического состава оба компонента идентичны между собой, поскольку метакаолин является продуктом обжига минерального компонента каолина.

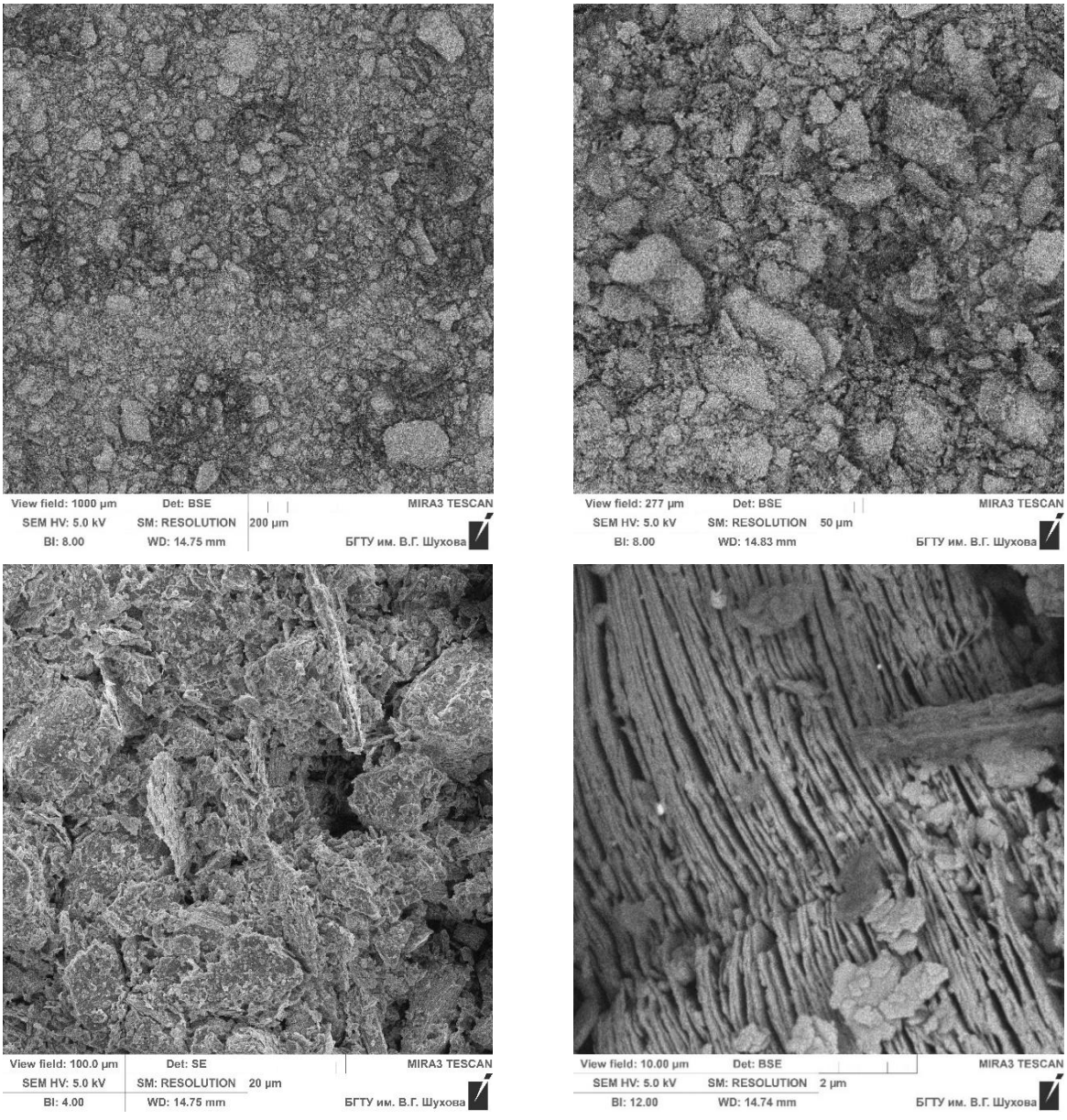


Рисунок 3.40 – Морфология частиц каолина

Однако, в силу особенностей получения их структурные особенности связей могут отличаться. Эти особенности были изучены с помощью инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker Optics) в

среднем инфракрасном диапазоне волновых чисел от 400 см$^{-1}$ до 4000 см$^{-1}$. Анализируемые вещества смешивались с бромидом калия (KBr), прессовались в таблетки и затем снимались на поглощение (рисунок 3.42).

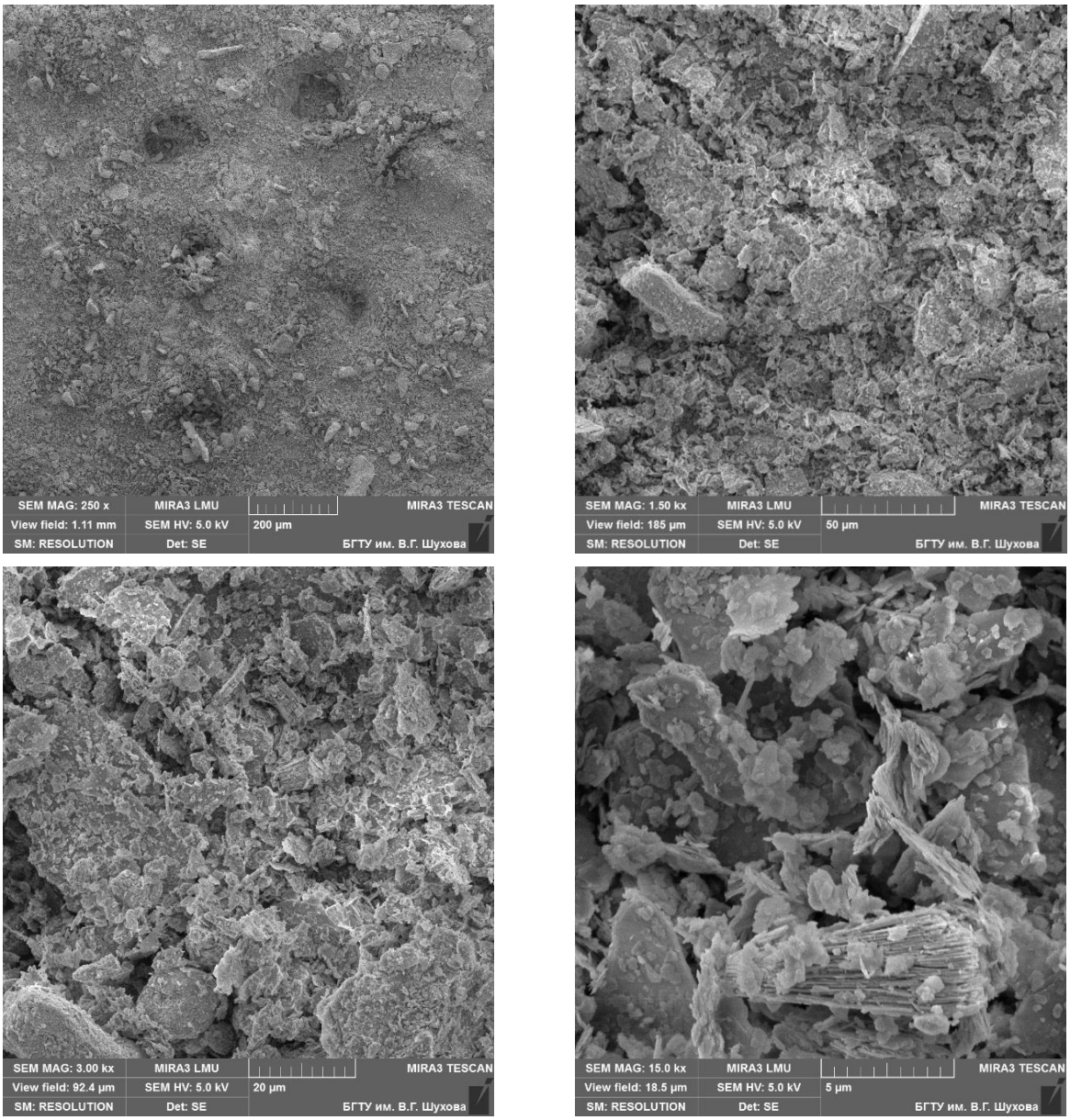


Рисунок 3.41 – Морфология частиц метакаолина

Согласно классическим данным о синтезе метакаолина [209], в процессе термической обработки каолина и его трансформации в метакаолин наблюдается значительное снижение доли структурно связанной воды. Это предположение сделано на основании характера профилей поглощения ИК-спектров, где наблюдается уширение пика и снижение его интенсивности в диапазоне волновых чисел 3300–3700 см$^{-1}$, характерных для OH^- групп.

Исчезновение полос поглощения при частотах колебания 539 и 913 см$^{-1}$, а

также появление новой полосы поглощения на частоте 800 см$^{-1}$ может быть вызвано переходом атомов алюминия Al^{3+} из октаэдрической координации, типичной для каолинита, в тетраэдрическую координацию, характерную для метакаолина.

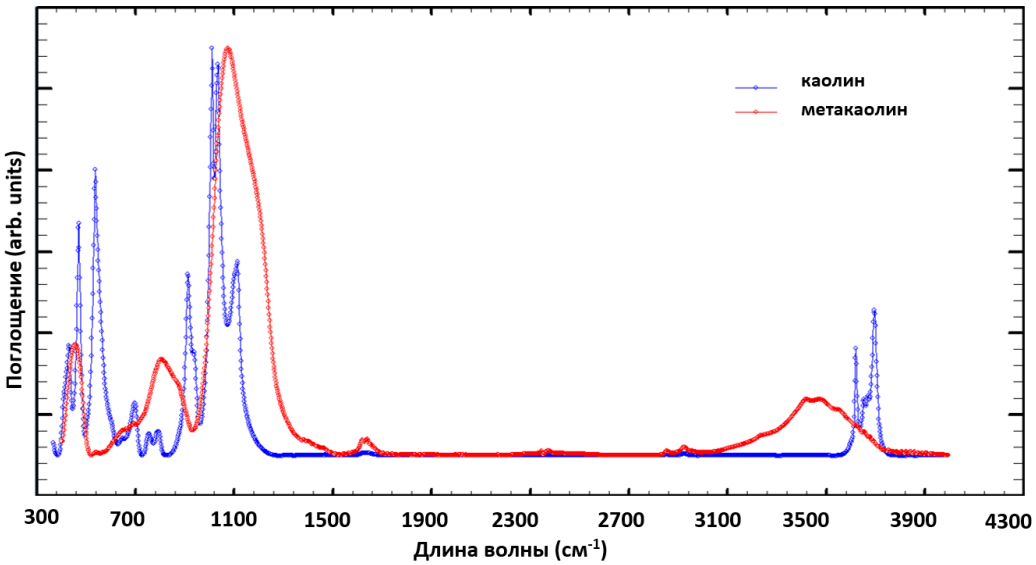


Рисунок 3.42 – ИК-спектры частиц модифицирующих агентов:
а – каолина; б – метакаолина

Учитывая полученные данные по гранулометрическим, физико-механическим, физико-химическим и морфоструктурным характеристикам исследуемых в данной работе сырьевых компонентов: портландцемента, каолина и метакаолина, рассматриваемых с точки зрения применения в качестве минеральных модификаторов, с учетом обзорной оценки ранее проведенных исследований в области модификации геополимерных вяжущих, следует отметить потенциальную эффективность их использования в составе геополимерной системы для достижения модифицирующего эффекта.

Выводы к главе 3

1. Проведенная оценка рассматриваемых техногенных (зол-уноса различного производства) и природных (перлит) алюмосиликатов с точки зрения их химических, физико-механических, гранулометрических, радиационно-токсикологических (биопозитивности) характеристик и параметров их ФРГ: фазово-минерального состава, а также структурных и морфологических характеристик – позволила установить их соответствие ключевым критериям эффективности для синтеза геополимеров, что дает возможность рассмотрения их как перспективные виды

алюмосиликатного сырья для геополимерного синтеза.

2. Изучение использования мелющих агрегатов с различной футеровкой для измельчения алюмосиликатов (на примере перлита) с последующим их использованием в геополимерном синтезе продемонстрировало факт образования металлического намола в значительном количестве (≈ до 70 %) в составе механоактивированного алюмосиликата в случае использования помольных агрегатов с металлической футеровкой, что позволяет предположить возможное негативное/положительное влияние этого инородного включения на поведение перлита в процессе геополимерного синтеза.

3. Исследуемые золы-уноса по показателям степени SiO_2-связности стеклофазы, полученные расчетным методом и подтвержденные аналитическим данными ИК-спектроскопии, были проранжированы по степени возрастания их реакционной способности в следующей последовательности (от наименее к наиболее реакционно активным): ЗУ Новотроицкой ТЭС → ЗУ Троицкой ГРЭС → ЗУ Lethabo → Lafarge → ЗУ Matla. Эти данные позволяют предположить, что степень реакционной способности стеклофазы в золах-уносах может быть индикатором химической активности и, таким образом, эффективности процессов структурообразования при геополимерном синтезе. Более реакционно активные золы-уноса могут обладать лучшими физико-механическими характеристиками в затвердевших геополимерных материалах. Эти результаты являются важными для дальнейшего понимания и оптимизации процессов синтеза геополимерных вяжущих композиций и разработки на их основе материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

4. Анализ биопозитивных характеристик: фитотоксичности и грибостойкости зол-уноса позволил сделать следующие выводы: наиболее низкой фитотоксичностью обладает зола Новотроицкой ТЭЦ, а наиболее высокой – зола Троицкой ГРЭС; наиболее низкий уровень грибостойкости характерен для золы Lafarge, а наиболее сильно фунгицидные свойства проявляются для золы Троицкой ГРЭС.

5. Апробирована методика оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья аморфной структуры, заключающаяся в использовании комплексного параметра *K*, представляющего собой совокупность таких характеристик алюмосиликатов с аморфной структурой (на примере зол-уноса) как форма, размер, гранулометрия частиц, их химический и минеральный составы. Эта методика обеспечивает высокую степень корреляции между параметром *K* и показателями прочности

на сжатие геополимерных паст (R^2 = 0,8583), что позволяет прогнозировать свойства алюмосиликатов с аморфной структурой в, частности, низкокальциевых золуноса, в геополимерной системе с высокой степенью достоверности.

6. Апробирована методика оценки качества алюмосиликатного сырья с кристаллической структурой для синтеза геополимеров, в основе которой лежит корреляционная зависимость между количественными показателями гранулометрических характеристик алюмосиликатной суспензии в процессе щелочной активации и прочностными показателями затвердевших геополимерных паст. Предложенные методики продемонстрировали свою работоспособность и могут быть использованы для оценки реакционной способности алюмосиликатов с аморфной и кристаллической структурами в условиях геополимерного синтеза.

7. При установлении взаимосвязи между основными параметрами сырья, определенными с помощью разных методик, ориентированных на алюмосиликатные материалы с высоким содержанием стеклофазы – низкокальциевые золы-уноса ТЭС – были выявлены следующие закономерности:

– установлена довольно низкая корреляция между концентрацией стеклофазы, которая отражает долю наиболее реакционно активной алюмосиликатной части, и прочностью на сжатие геополимеров на их основе (R^2=0,39);

– степень корреляционной зависимости между такими генетическими параметрами зол-уноса, как содержание стеклофазы (C) и доля растворенной алюмосиликатной составляющей (параметр α), параметром C и степенью SiO_2-связности в аморфной фазе (параметр f_{Si}), а также параметрами α и f_{Si} – демонстрирует кардинально разные значения: $R^2(C–\alpha)$=0,16; $R^2(C–f_{Si})$=0,49; $R^2(f_{Si}–\alpha)$=0,74 (соответственно);

– степень корреляции между прочностью на сжатие и комплексным параметром K (форма, размер, гранулометрия частиц, их химический и минеральный составы) при описании полиномиальной функцией обеспечивает наиболее высокое значение корреляции: R^2=0,85.

8. На основании результатов анализа гранулометрических, физико-механических, физико-химических и морфоструктурных характеристик портландцемента, каолина и метакаолина обоснована потенциальная эффективность их использования в качестве модифицирующих добавок в составе геополимерной системы.

4 ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ И СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ АМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ

Проводя аналогию с традиционными цементными системами, важно понимать, что существующий на сегодняшний день опыт научно-практических исследований в области геополимерных композитов демонстрирует следующие их значимые преимущества как перспективных материалов:

– прочностные показатели на сжатие достигают – 150 МПа и выше;

– устойчивость к высокотемпературному воздействию, а также к резким температурным градиентам;

– высокая плотность, обеспечивающая невысокие показатели влаго- и газопроницаемости. Это способствует обеспечению эксплуатируемым геополимерным композитам резистивности в агрессивных средах (био- и кислотная виды коррозий), а также связыванию и стабилизации в своей структуре различных компонентов на молекулярном уровне, позволяя производить на основе геополимеров различные резервуары-иммобилизаторы для утилизации и длительного хранения побочных продуктов загрязняющего, токсичного, а также радиоактивного действия.

Вышеперечисленные характеристики геополимерных материалов, значительно расширяют области их практического применения, в том числе, и для эксплуатации в экстремальных зонах и неблагоприятных условиях.

Введение различных добавок в состав геополимерной матрицы также применяется для создания бетонов специального функционального назначения – в строительной отрасли; в производстве форм, инструментальной оснастки, алюминиевых литейных сплавов – в металлургической промышленности и т.д.

Свойства геополимеров зависят от сырьевых компонентов, используемых при их производстве, включая происхождение и свойства алюмосиликатного сырья, химические характеристики щелочного агента, количественное соотношение компонентов между собой и т.д., которые влияют на процесс геополимеризации и конечные свойства геополимерного продукта.

4.1 Подбор составов геополимерных вяжущих

При проектировании составов геополимерных вяжущих на данном этапе исследования за основу были взяты следующие основные положения геополимерного синтеза, а также существующие на сегодняшний день технологические аспекты его реализации (см. главы 1.3–1.5):

– геополимерное вяжущее представляет собой неорганический полимер, синтезируемый путем взаимодействия раствора гидроксида или соли щелочного или щелочноземельного металла с алюмосиликатным компонентом в температурном диапазоне от 25 до 120 °С;

– наиболее часто используемое содержание щелочного активатора в составе геополимерной системы в пересчете на молярные концентрации оксидов Na_2O/Al_2O_3 (Na/Al соотношение) находятся в диапазоне 0,2–1, что эквивалентно массовым концентрациям в диапазоне ≈ 8–30 %;

– наиболее предпочтительный температурный диапазон для термической обработки (как правило, термической сушки) геополимерных вяжущих, как правило, колеблется в пределах 60–90 °С, что обеспечивает наиболее благоприятные условия консолидации и формирования правильной структуры геополимерной матрицы, обеспечивая таким образом наиболее высокие показатели прочности, твердости и т.д., сопоставимые, а, иногда, и превышающие цементные аналоги;

– для улучшения эксплуатационных характеристик геополимерных систем с низкой реакционной способностью и иными неудовлетворительными свойствами практикуется введение различных модифицирующих компонентов в количестве до 20 %.

4.1.1 Подбор щелочного активатора для сырья аморфной структуры

Как уже было отмечено выше, щелочной компонент в составе геополимерной системы является одним из ключевых и в значительной степени определяющих характер и эффективность протекания геополимерного синтеза. В связи с этим первым этапом подбора составов геополимерных вяжущих является подбор щелочного активатора для исследуемых алюмосиликатов с аморфной структурой – зол-

уноса ТЭС, с точки зрения его наиболее эффективного активирующего действия.

На основании обзора литературных данных (см. глава 1.2) в качестве исследуемых щелочных активирующих агентов были выбраны следующие: натр едкий NaOH (ч.д.а.), натриевое жидкое стекло Na_2SiO_3, калия гидроокись KOH (ч.д.а.) и кальция гидроокись $Ca(OH)_2$ (ч.д.а.).

Согласно литературным данным [154, 158, 401], NaOH, Na_2SiO_3, KOH и их комбинации часто используются в качестве щелочных активаторов в геополимерах из-за высокой реакционной способности и безопасности при производстве. Кроме того, в ряде исследований [402] рассмотрена возможность применения $Ca(OH)_2$ в геополимерах, несмотря на наличие ионов Ca^{2+}, что не всегда соответствует концепции механизма геополимеризации.

Для проведения исследования были приготовлены геополимерные пасты «зола-уноса – щелочной активатор» с использованием 4-х видов активаторов и 5-ти видов исследуемых зол-уноса.

Критерием оценки активирующей способности щелочного активатора по отношению к золам в данном случае выступали показатели прочности на сжатие образцов геополимерных паст после 28 суток твердения (рисунок 4.1).

Анализ полученных экспериментальных данных (рисунок 4.1) показал, что образцы геополимерных паст с использованием $Ca(OH)_2$ продемонстрировали нулевые показатели прочности (образцы не сформировали жесткий каркас и не достигли расформовочной прочности даже после 28 суток твердения). Это может быть связано с быстрым взаимодействием $Ca(OH)_2$ с углекислым газом (CO_2), но медленным растворение алюмосиликата в высокощелочной среде, что приводит к интенсивному снижению pH-показателя реакционной среды и оказывает неблагоприятное воздействие на структурообразование в щелочеалюмосиликатной системе.

Образцы, в которых использовался KOH, также обладали низкой прочностью (значения компрессионной прочности не превышают 5,2 МПа).

Вероятно, это может быть объяснено более крупным размером атома K^+ (2,36 Å) по сравнению с размером атома Na^+ (1,89 Å). Учитывая довольно плотную структуру, характерную для геополимерного каркаса, крупный K^+–катион не способен в нее «вписаться», что приводит к затруднению химических процессов

«сшивки» структурных элементов между собой и формированию менее компактной и менее прочной структуры.

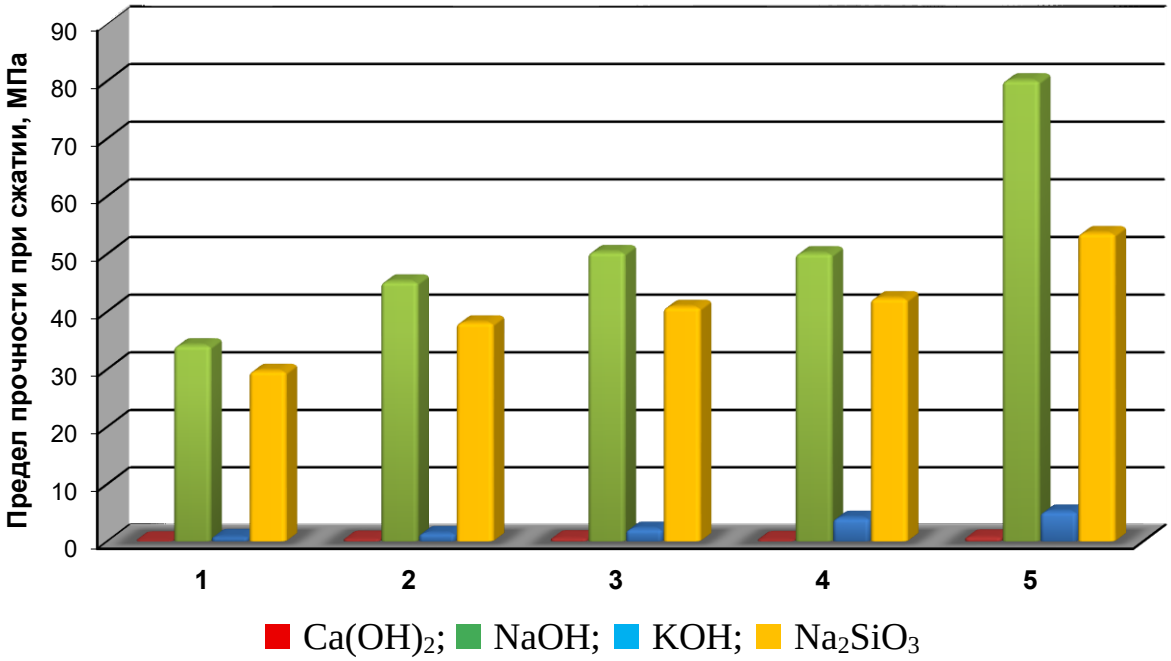


Рисунок 4.1 – Влияние типа щелочного активатора и вида золы-уноса на прочностные характеристики синтезированных геополимерных паст. Золы-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Троицкой ГРЭС; 3 – Lafarge; 4 – Matla; 5 – Lethabo

Наиболее высокими показателями прочности характеризуются геополимерные составы, активированные NaOH и Na_2SiO_3. Однако, значения прочностей для NaOH-активированных паст превышают значения Na_2SiO_3-активированных аналогов от 16 до 33 % в зависимости от вида золы.

Так, результаты эксперимента показали, что NaOH обеспечивает значения предела прочности при сжатии для геополимерных образцов, в пределах 35–80 МПа. В то же время Na_2SiO_3-активированные аналоги демонстрируют прочностные показатели в пределах 30–53,6 МПа. Это объясняется тем, что NaOH быстро диссоциирует в воде, образуя ионы Na^+, и обеспечивает стабильно щелочную среду, что способствует растворению алюмосиликатных компонентов и образованию структуры геополимера. Однако, более низкие значения по прочности Na_2SiO_3-активированных паст могут быть связаны с менее эффективным стехио-

метрическим составом в системе «SiO_2–Al_2O_3–Na_2O» с точки зрения геополимерного синтеза.

Таким образом, исследование подтверждает, что щелочной активатор, а именно, его структурно-химические свойства и, как следствие, взаимодействие с алюмосиликатным компонентом, оказывает значимое влияние на формирование прочностных характеристик геополимерного каркаса.

Полученные экспериментальные данные позволили выявить наиболее эффективный щелочной активатор – NaOH, для рассматриваемых зол, который будет использоваться в дальнейших исследованиях.

4.1.2 Матрица планирования для разработки составов геополимерных вяжущих

Для оптимизации составов геополимерного вяжущего был использован метод математического планирования эксперимента.

Эксперимент проводился с пятью сериями немодифицированных геополимерных вяжущих: на основе пяти исследуемых зол-уноса, а также, с тремя сериями модифицированных вяжущих на основе наименее реакционно способной золы-уноса Новотроицкой ТЭС, содержащих вместо части золы минеральные модифицирующие компоненты: портландцемент, каолин и метакаолин, описанные в главе 3.6.

Выбор золы-уноса Новотроицкой ТЭС для синтеза на ее основе модифицированных геополимерных вяжущих обоснован ее наименьшей реакционной способностью среди исследуемых пяти исследуемых представителей согласно показателям по прочности на сжатие (см. глава 3.5, таблица 3.25).

Для немодифицированных и модифицированных геополимерных вяжущих были составлены две матицы планирования, отличающиеся между собой варьируемыми (входными) параметрами.

Каждая серия вяжущих включает в себя 9 различных составов, отличающихся по соотношению компонентов в матрице, а также условиями твердения. Так, при составлении матрицы планирования для немодифицированных геополимерных вяжущих в качестве входных или варьируемых факторов были выбраны следующие: концентрация щелочного активатора (X_1) и температура термической

сушки (X_2). Диапазон варьирования для параметра X_1 составил 10–24 %; для параметра X2 – 40–80 °С (таблицы 4.1–4.2). Выбор диапазона температур для осуществления термической сушки геополимерных паст основан на предварительно проведенных исследованиях, результаты которых показали, что при атермальных условиях (t=25±3 °С) заформованные образцы на пяти исследуемых золах-уноса в течение 14 суток твердения не набрали расформовочной прочности, а в возрасте до 28 суток их компрессионная прочность не превысила 2 МПа.

Таблица 4.1 – Условия планирования эксперимента
для немодифицированных геополимерных вяжущих

Факторы варьирования эксперимента		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	–1	0	1	
Концентрация щелочного активатора, %	X_1	10	17	24	7
Температура термической сушки, ˚С	X_2	40	60	80	20

Таблица 4.2 – Модель матрицы планирования
для немодифицированных геополимерных вяжущих

№ точки плана	Факторы (кодированный вид)		Факторы (натуральный вид)	
	X_1	X_2	Концентрация щелочного активатора, %	Температура термической сушки, °С
1	–1	–1	10	40
2	–1	+1	10	60
3	–1	0	10	80
4	+1	–1	17	40
5	+1	+1	17	60
6	+1	0	17	80
7	0	–1	24	40
8	0	+1	24	60
9	0	0	24	80

В случае проектирования составов модифицированных геополимерных вяжущих в качестве входных параметров были выбраны: концентрация щелочного активатора (X_1) – с диапазоном варьирования 9–17 %; концентрация минерального модификатора (X_2) – с диапазоном варьирования 0–20 % (таблицы 4.3–4.6).

Таблица 4.3 – Условия планирования эксперимента
для модифицированных геополимерных вяжущих

Факторы варьирования эксперимента		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	–1	0	1	
Концентрация щелочного активатора, %	X_1	9	13	17	4
Концентрация минерального модификатора, %	X_2	0	10	20	10

Таблица 4.4 – Модель матрицы планирования эксперимента
для модифицированных геополимерных вяжущих

№ точки плана	Факторы варьирования (кодированный вид)		Факторы варьирования (натуральный вид)	
	X_1	X_2	Концентрация щелочного активатора, %	Концентрация минерального модификатора, %
1	–1	–1	9	0
2	–1	0	9	10
3	–1	1	9	20
4	0	–1	13	0
5	0	0	13	10
6	0	1	13	20
7	1	–1	17	0
8	1	0	17	10
9	1	1	17	20

Диапазон варьирования концентрации щелочного активатора для модифицированных вяжущих определен на основании предварительно проведенных исследований на основе золы Новотроицкой ТЭС.

Для возможности сопоставления полученных в дальнейшем результатов, для экспериментальных составов свежеприготовленных геополимерных паст обеспечивалась одинаковая степень их подвижности, которая определялась по значению расплыва конуса – в диапазоне 140±10 мм.

Выбор факторов и параметров для проектирования составов геополимерных вяжущих осуществлялся на основе обзорного анализа литературных данных, описанного в главе 2.4.

4.2 Физико-механические характеристики немодифицированных геополимерных вяжущих в зависимости от состава

Как и в случае апробации методик определения реакционной способности алюмосиликатов в условиях геополимерного синтеза (см. глава 3.4), ответственными параметрами, выступающими в качестве критериев рациональности разрабатываемых составов немодифицированных геополимерных вяжущих, были использованы прочностные характеристики на сжатие и изгиб затвердевших паст.

В результате экспериментальных изысканий в соответствии с матрицей планирования, представленной в таблицах 4.1 и 4.2, были установлены прочностные показатели для исследуемых составов геополимерных вяжущих (таблица 4.5).

Для статистической обработки полученных экспериментальных результатов и их визуализации в графической интерпретации в виде номограмм было применено программное обеспечение SigmaPlot (рисунки 4.2–4.11). С целью возможности осуществления статистического анализа математических зависимостей полученных графических данных, для каждой номограммы были приведены уравнения регрессии в формате $Y= X_1+X_2+X_1^2+X_2^2+X_1X_2$ и коэффициент корреляции R^2, позволяющий оценить ее адекватность при описании той или иной зависимости входных (X1 и X2) и выходных (Y) параметров между собой.

Анализ номограмм позволяет отметить следующие общие тенденции для всех рассматриваемых составов:

– увеличение температуры термической сушки в пределах рассматриваемого температурного диапазона способствует формированию более высоких показателей прочности на сжатие;

Таблица 4.5 – Прочностные характеристики немодифицированных составов геополимерных вяжущих

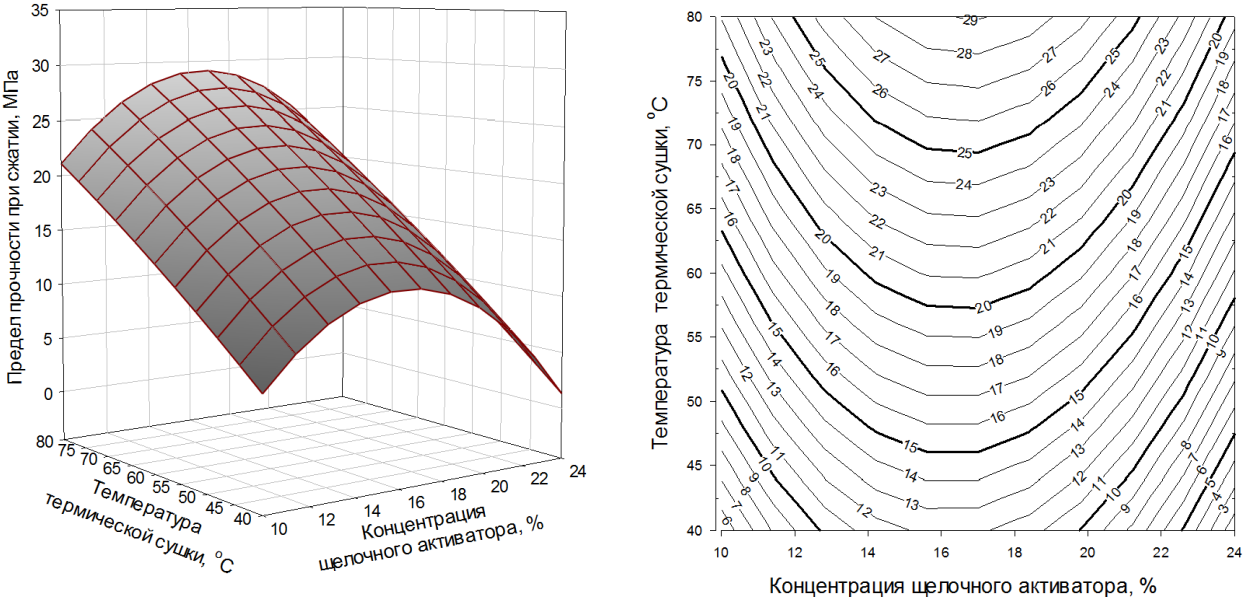
Производитель золы-уноса	*Прочностные характеристики	Концентрация щелочного активатора								
		10			17			24		
		Температура термической сушки, °С								
		40	60	80	40	60	80	40	60	80
Новотроицкая ТЭС	*1*	5,3	16,8	18,02	11,09	17,2	34,13	2,4	11,8	17,4
	2	1	2,7	2,3	1,3	2,2	1,8	0	1,8	1,6
Lafarge	*1*	13,5	20,3	33,81	16,4	24,5	50,32	4,3	12,8	40,48
	2	1,2	1,7	2,4	2,1	2,7	4,5	0	2,6	3,9
Троицкая ГРЭС	*1*	8,4	12,1	23,4	15,09	24,55	45,21	6,4	15,7	28,4
	2	1,4	1,8	2,6	1,6	2	3,3	1,9	3,1	2,3
Matla	*1*	32,7	34,5	48,3	32,4	49,2	50,1	1	1,5	2,4
	2	8,2	5	2,9	8	3,6	2,8	0	0	0
Lethabo	*1*	26,7	35,8	78,2	37,3	50	80,1	1,1	2,4	3,2
	2	8,6	5,9	5,2	7,1	4,7	3,6	0	0	0

** Предел прочности, МПа: 1 – при сжатии; 2 – при изгибе*

– диапазон концентраций щелочного активатора, обеспечивающий наиболее высокие показатели компрессионной прочности колеблется в интервале от 10 до 16–18 % – для более реакционно активных зол-уноса (Matla и Lethabo), и от 12 до 18–20 % – для менее активных зол (Lafarge, Троицкой ГРЭС и Новотроицкой ТЭС);

– при увеличении температуры термической сушки диапазон эффективных концентраций щелочного активатора, в соответствии с показателями прочности на сжатие, смещается в область меньших значений: от 10 % и ниже по нижней границе, до 16–17 % – по верхней границе;

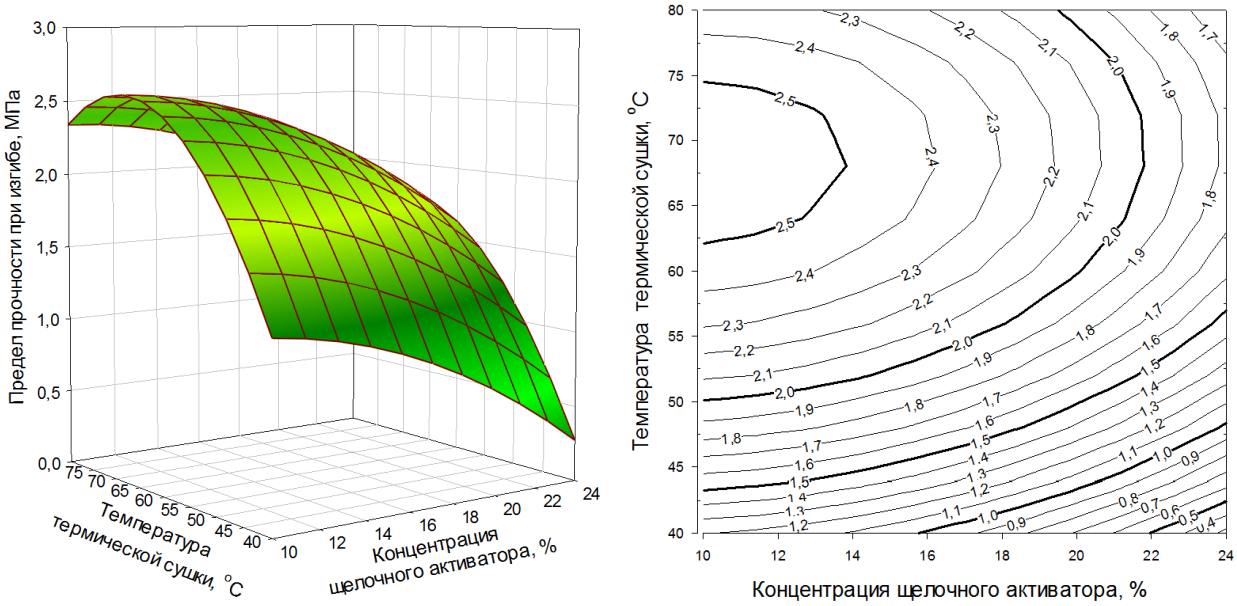
– показатели прочности геополимерных паст на изгибающие нагрузки демонстрируют обратно пропорциональную зависимость: чем выше температура, тем ниже прочность на изгиб. При этом следует отметить, что формирование этого параметра для геополимерной пасты на основе наиболее активной золы Lethabo не зависит от температурных условий (в рассматриваемом температурном диапазоне);



$$Y = 21,2 – 1,42X_1+8,46X_2–8,85X_1^2–0,54X_2^2+0,57X_1X_2$$

$$R^2= 0,9$$

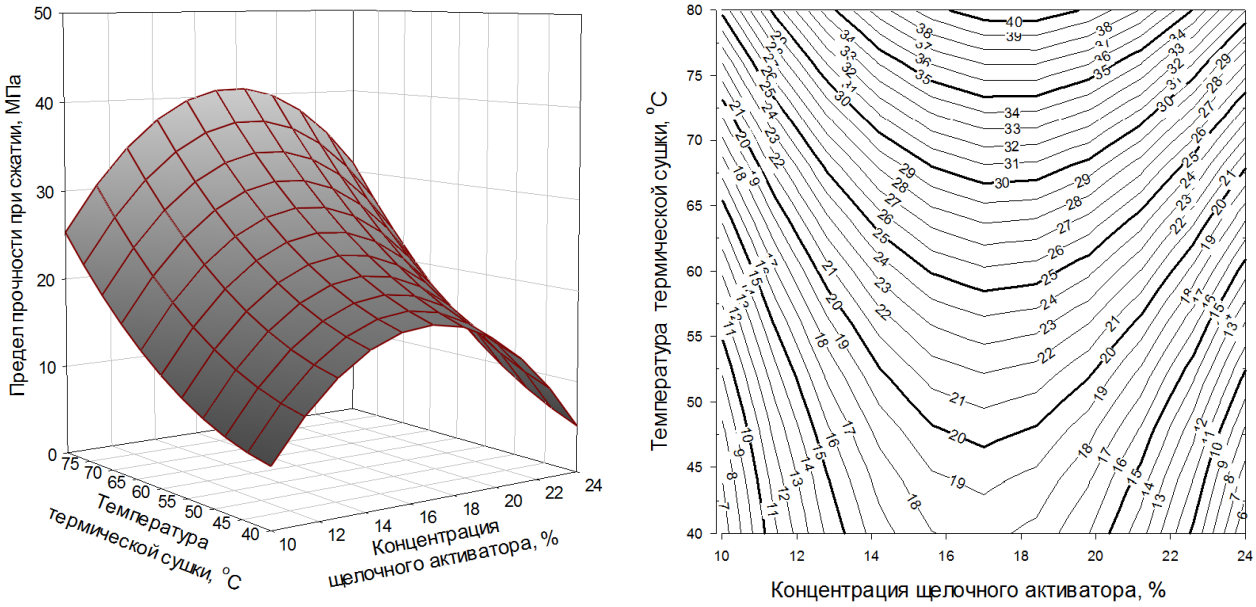
Рисунок 4.2 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при сжатии (зола-уноса Новотроицкой ТЭС)



$$Y = 2,22 –0,42X_1+0,62X_2–0,18X_1^2–0,68X_2^2+0,05X_1X_2$$

$$R^2= 0,89$$

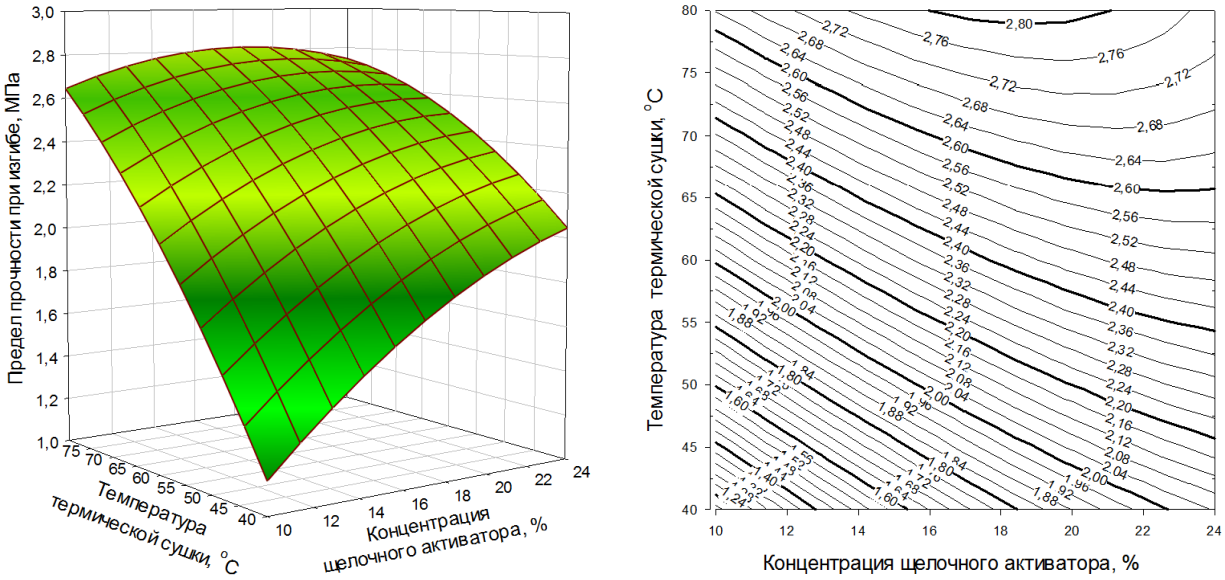
Рисунок 4.3 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при изгибе (зола-уноса Новотроицкой ТЭС)



$$Y = 25,8 + 1,1X_1+11,18X_2–12,55X_1^2+3,7X_2^2+1,75X_1X_2$$

$$R^2= 0,96$$

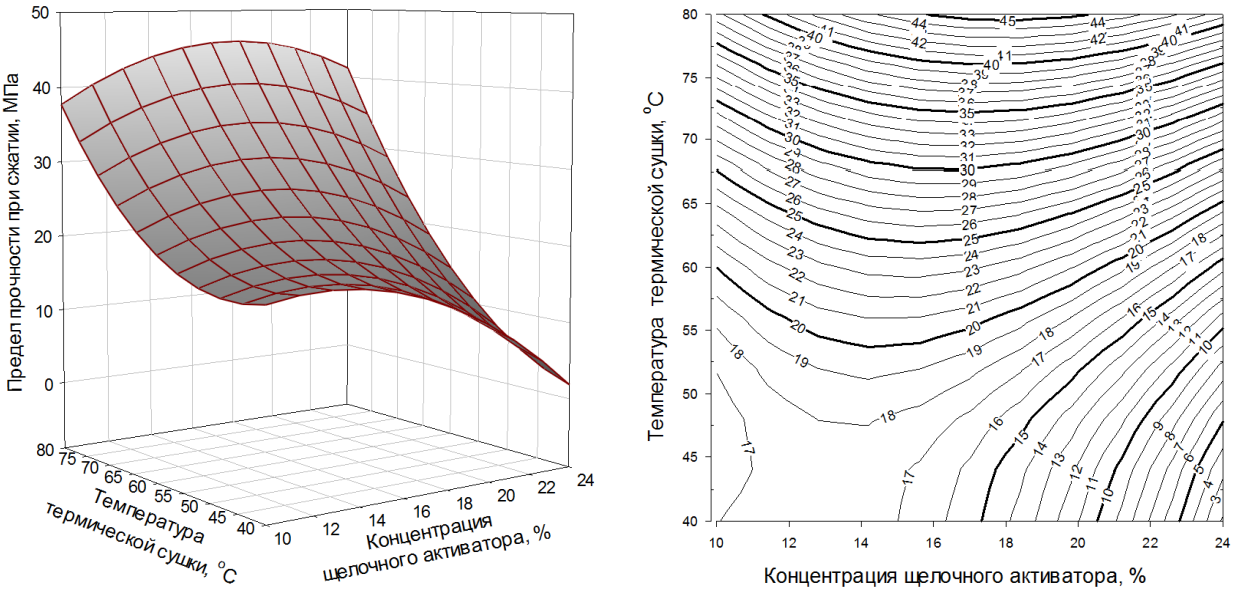
Рисунок 4.4 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при сжатии (зола-уноса Троицкой ГРЭС)



$$Y = 2,37 + 0,27X_1+0,57X_2–0,1X_1^2–0,1\ X_2^2–0,17X_1X_2$$

$$R^2= 0,71$$

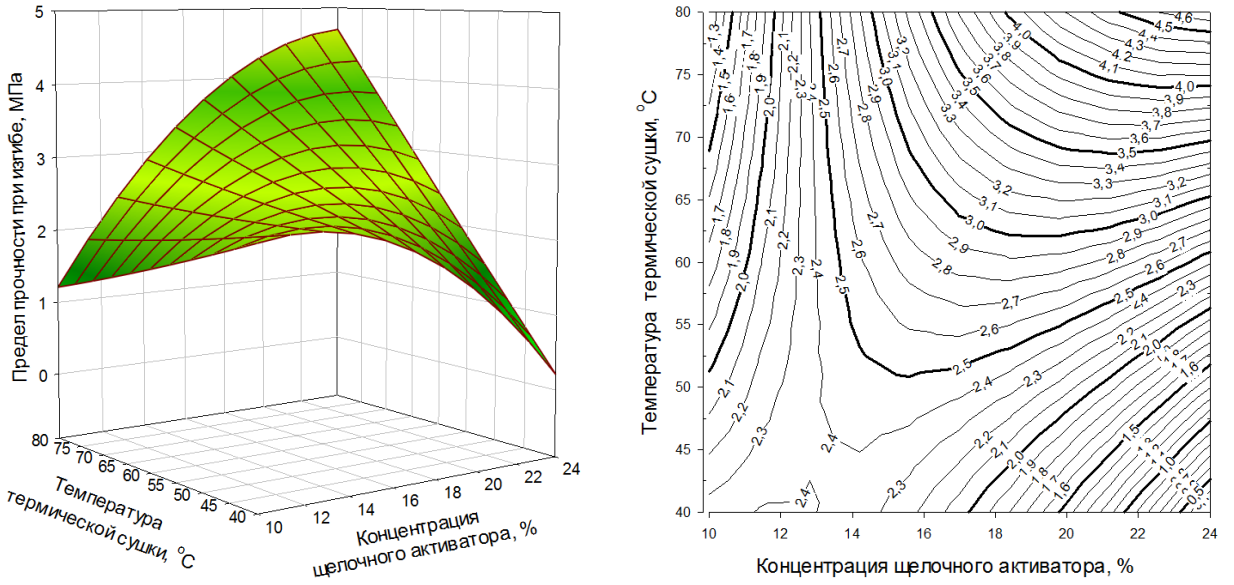
Рисунок 4.5 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при изгибе (зола-уноса Троицкой ГРЭС)



$$Y = 20,7 – 10,06X_1 – 3,4X_2 - 7,74X_1^2 + 12,77X_2^2 + 4,69X_1X_2$$

$$R^2 = 0,7$$

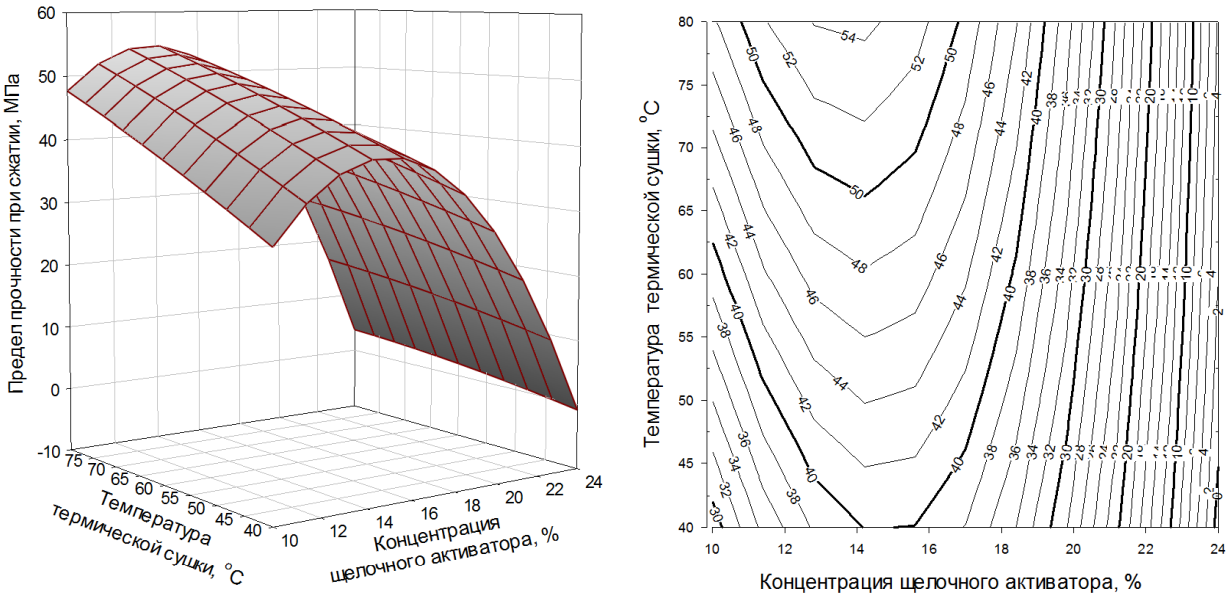
Рисунок 4.6 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при сжатии (зола-уноса Lafarge)



$$Y = 2,84 + 0,33X_1 + 0,83X_2 – 0,76X_1^2 + 0,03X_2^2 + 1,4X_1X_2$$

$$R^2 = 0,98$$

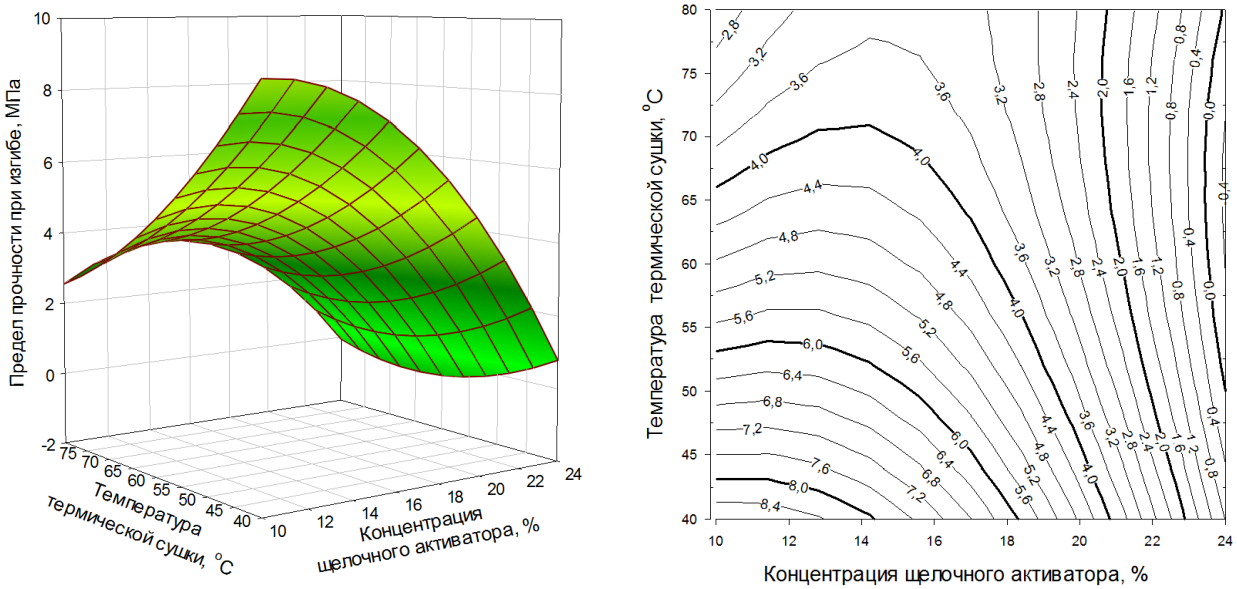
Рисунок 4.7 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при изгибе (зола-уноса Lafarge)



$$Y = 44,3 – 18,43X_1+5,78X_2–23,83X_1^2–0,58X_2^2–3,55X_1X_2$$

$$R^2= 0,97$$

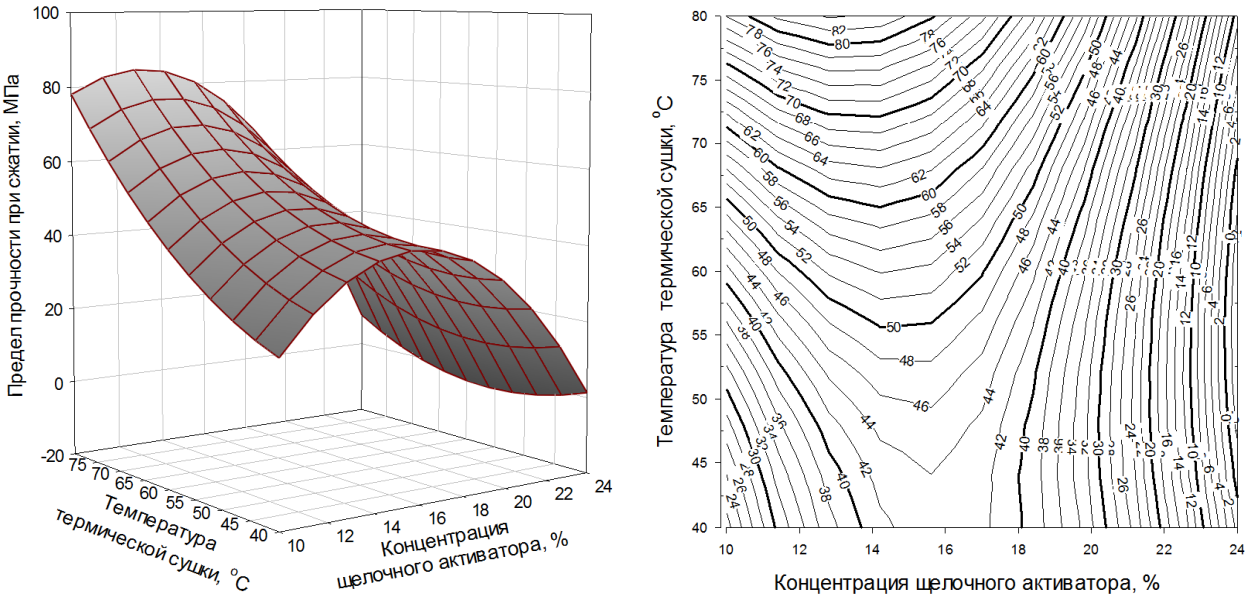
Рисунок 4.8 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при сжатии (зола-уноса Matla)



$$Y = 4,28 – 2,63X_1–1,75X_2–2,06X_1^2+0,78X_2^2+1,32X_1X_2$$

$$R^2= 0,96$$

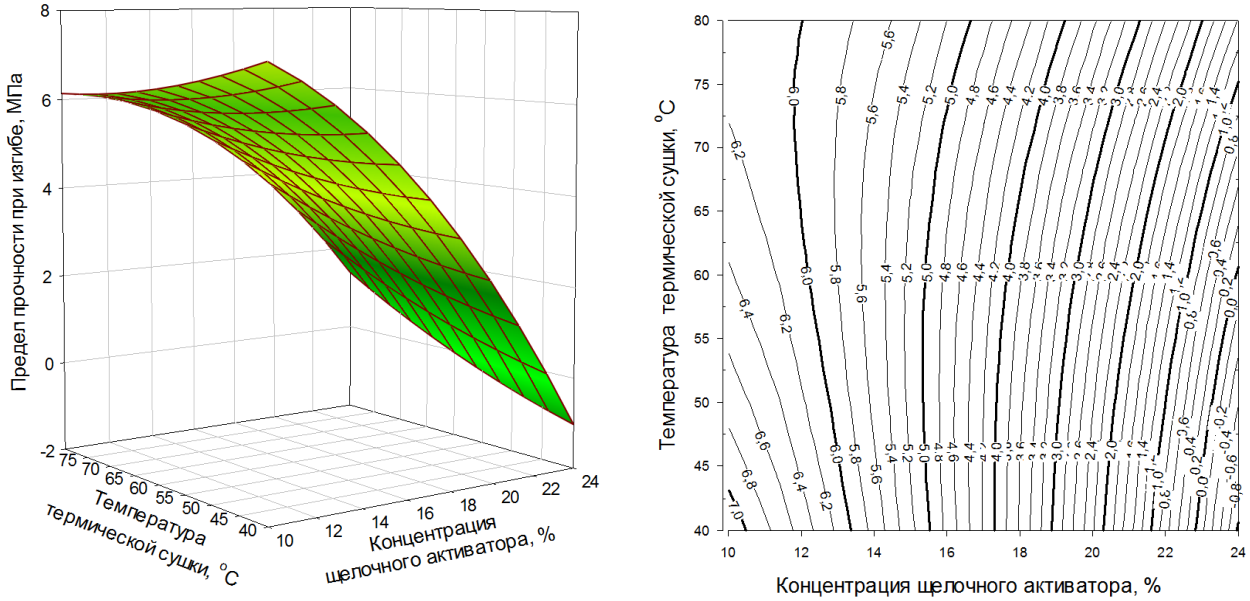
Рисунок 4.9 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при изгибе (зола-уноса Matla)



$$Y = 50,2 – 22,3X_1+16,07X_2–31,2X_1^2–8,36X_2^2–12,35X_1X_2$$

$$R^2= 0,97$$

Рисунок 4.10 – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при сжатии (зола-уноса Lethabo)



$$Y = 4,32 – 3,23X_1+0,35X_2–1,13X_1^2+0,22X_2^2+0,85X_1X_2$$

$$R^2= 0,79$$

Рисунок 4.11. – Влияние концентрации щелочного активатора и температуры термической сушки на предел прочности при изгибе (зола-уноса Lethabo)

– увеличение концентрации щелочного активатора, в целом, негативно отражается на устойчивости геополимерных паст к изгибающим нагрузкам. Исключением является паста на основе золы Троицкой ГРЭС при минимальной температуре сушки (40 °С).

Анализ полученных уравнений регрессии также позволяет выявить ряд следующих зависимостей: для геополимерных паст на основе менее реакционно активных зол (Новотроицкой ТЭС и Троицкой ГРЭС) более значимым параметром с точки зрения формирования прочностных характеристик является X2 или «температура термической сушки». Однако, по мере увеличения реакционной способности золы более высокую значимость проявляет параметр X_1 («концентрация щелочного активатора») – для геополимерных паст на основе Lafarge, Matla и Lethabo. Следует отметить, что влияние каждого параметра X_1 и X_2 в отдельности более значимо по сравнению с их совместным действием, что определяется коэффициентами перед параметром X_1X_2. Это говорит об отсутствии проявления синергетического эффекта используемых в этой матрице входных параметров.

Рассчитанные на основании математической обработки коэффициенты корреляции демонстрируют значения $R^2 \geq 0{,}7$ (или 70 %), что свидетельствует об адекватности поученных уравнений регрессии.

В свою очередь, анализируя полученные экспериментальные данные в системах «концентрация щелочного активатора – температура термической сушки – предел прочности при сжатии» и «концентрация щелочного активатора – температура термической сушки – предел прочности при изгибе» прослеживается четкая тенденция повышения показателей компрессионной прочности по мере повышения температуры термической сушки. При повышении концентрации щелочного активатора в диапазоне от 10 до 17 % также наблюдается увеличение прочности на сжатие для всех рассматриваемых составов геополимерных паст. Однако, дальнейшее увеличение щелочного активатора в составе геополимеров от 17 до 24 % имеет тенденцию к снижению: в меньшей степени – для паст на низкоактивных золах (Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС и Lafarge); и в значительно большей – на наиболее активных золах (Matla и Lethabo).

В то же время для всех пяти исследуемых зол-уноса, наиболее высокие пока-

затели прочности на сжатие у паст на их основе имеют место в пределах концентрации щелочного активатора ±17 %. При этом следует отметить, что для паст на основе зол Matla и Lethabo значения по прочности на сжатие при концентрациях активатора 10 и 17 % сопоставимы: Matla – 48,3 и 50,1 МПа при 10 и 17 % щелочи, соответственно; Lethabo – 78,2 и 80,1 МПа при 10 и 17 % щелочи, соответственно.

При этом, независимо от вида золы, наиболее эффективное формирование прочности на сжатие наблюдается при максимальной температуре в рассматриваемом диапазоне – 80 °С.

Важно отметить, что верхний предел температуры сушки был установлен на уровне 80 °С, так как при дальнейшем повышении температуры наблюдается образование деструктивных процессов, вероятно, вызванных чрезмерно интенсивным удалением влаги из твердеющей матрицы. Это приводит к нарушению структурной целостности геополимерного каркаса, что напрямую отражается на прочностных показателях, в особенности, для паст с низкой реакционной способностью зол.

В свою очередь, изменение прочности на изгиб для большинства рассматриваемых геополимерных паст носит иной характер. Так, устойчивость к изгибающим нагрузкам для геополимеров на основе Новотроицкой ТЭС, Matla и Lethabo при увеличении температуры термической сушки и концентрации щелочного активатора (также характерно и для пасты на основе Троицкой ГРЭС при максимальной концентрации щелочи) постепенно снижается: в меньшей степени – для менее реакционно активных зол Новотроицкой ТЭС и Троицкой ГРЭС; в большей степени – для наиболее активных зол Matla и Lethabo вплоть до нулевых значений (см. таблица 4.5).

Следующим этапом работы было изучение кинетики твердения геополимерных паст наиболее оптимального компонентного состава (т.е. обеспечивающего наиболее высокие показатели компрессионной прочности) – с концентрацией щелочного активатора 17 %, в различных температурных условиях (рисунок 4.12).

Анализ хода кривых твердения геополимерных паст во времени от 1 до 28 суток позволил выявить значительные различия в показателях компрессионной прочности для геополимерных образцов при разных температурах термической сушки (в интервале 40–80 °С), а также для разных зол.

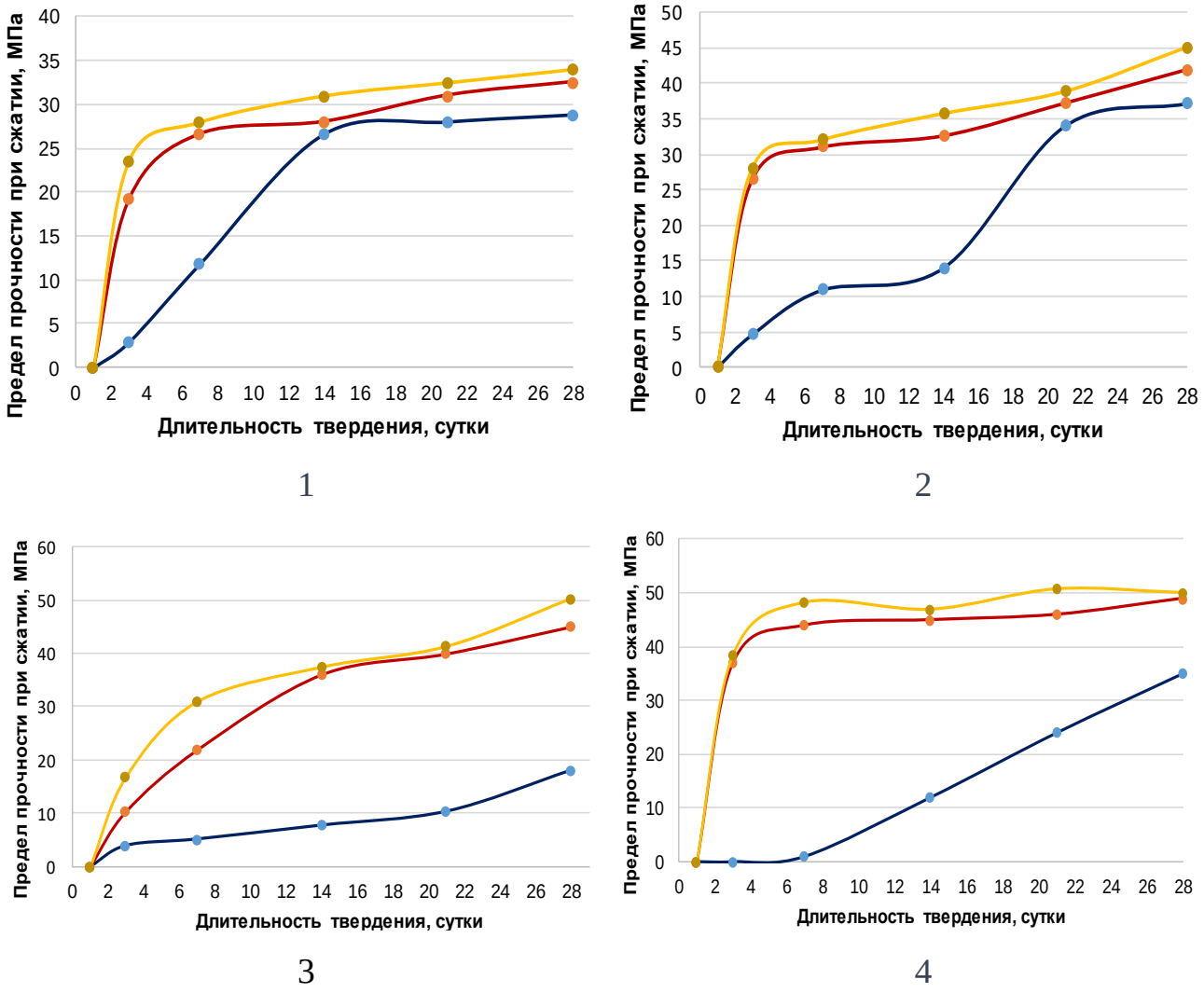


Рисунок 4.12 – Влияние температуры термической сушки на кинетику изменения компрессионной прочности немодифицированных геополимерных паст на основе зол-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Lafarge; 3 – Троицкой ГРЭС; 4 – Matla; 5 – Lethabo

Так для геополимерных паст на основе зол Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge и Matla кривые кинетики твердения при 40 °С (синяя линия) заметно отличаются по характеру поведения от кривых твердения при 60 °С и 80 °С (крас-

ная и желтая линии, соответственно), которые, в свою очередь, для этих паст идентичны. Идентичность заключается в том, что в первые 3 суток (для золы Троицкой ГРЭС – в первые 7–14 суток) кривые демонстрируют резкий подъем прочности, обеспечивая в этот период не менее 60 % от 28-суточного значения. При этом, наиболее активные золы в возрасте 3-х суток достигают 76 % (Matla) и 97 % (Lethabo) от 28-суточной прочности.

Оценка кривых набора прочности для паст на основе золы Lethabo показала, что идентичный характер поведения демонстрируют кривые, ответственные за твердение при 40 °С и 60 °С (синяя и красная линии).

Анализ динамики кривых изменения прочности во времени позволил выявить, что для паст на основе зол Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС и Lafarge в течение всего исследуемого периода твердения наблюдается упрочнение геополимерного каркаса, о чем свидетельствует непрерывный рост кривых в сторону больших значений независимо от температуры термической сушки и отсутствие эффекта их выполаживания. В то же время, эффект выполаживания демонстрируют кривые для паст на основе зол Matla (при 60 и 80 ºС) и Lethabo (при 80 ºС) на ранних сроках: уже после 7 суток твердения. Подобная динамика кривых может говорить о том, что чем меньше реакционная способность золы, тем менее эффективно протекает процесс геополимеризации при прочих равных условиях (в данном случае – компонентный состав и температура термической сушки) и тем более продолжительный период требуется для завершения структурообразующих процессов в геополимерной матрице.

В этом контексте, были проведены дополнительные изыскания, результаты которых продемонстрировали, что в период твердения геополимерных паст на низкоактивных золах от 28 до 60 суток прирост компрессионной прочности в среднем составляет 3–5 %, а в период консолидации от 60 до 120 суток прирост прочности составил 7–9 % относительно 28-суточных значений. Это указывает на то, что геополимерные вяжущие на золах даже с низкой активностью склонны набирать прочность в пролонгированной перспективе, т.е. в условиях их эксплуатации, что делает геополимеры перспективными материалами даже при использовании менее активных алюмосиликатных компонентов.

Важно отметить, что в силу особенностей протекания геополимеризационных процессов, перед стадией термической сушки принято осуществлять предварительную выдержку свежезаформованных геополимерных паст для обеспечения наиболее эффективного процесса растворения алюмосиликатного компонента в среде водного раствора щелочи, обеспечивая предотвращение преждевременного удаления водной реакционной среды.

В подтверждение целесообразности использования термической обработки геополимерных паст на основе зол-уноса на графиках рисунка 4.12 приведены значения прочностей в 1-суточном возрасте твердения при температуре 23±3 °С и естественной влажности, которые демонстрируют нулевые значения. Фактически, в результате визуального анализа, геополимерные пасты после 24 часов твердения в естественных условиях не проявляли каких-либо признаков твердения и выглядели как свежеотформованные суспензии.

Так, экспериментальные геополимерные пасты твердели по следующему режиму (рисунок 4.13):

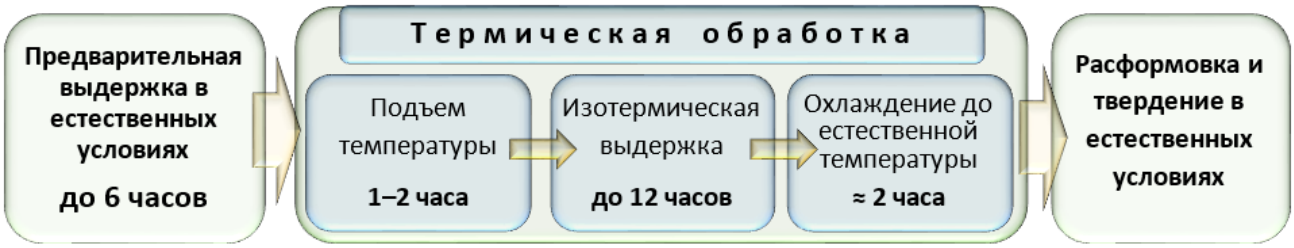


Рисунок 4.13 – Режим твердения экспериментальных геополимерных паст

На основании ранее проведенных исследований учеными в этой научной области (см. главу 2.4), а также полученных предварительных результатов, временной интервал предварительной выдержки геополимеров был выбран продолжительностью от 2 до 6 часов.

Что касается длительности термической сушки, то, аналогичным образом, на основании ранее проведенных изысканий по вопросу технологии геополимерного синтеза (см. главу 2.4), в рамках данной диссертации была выбрана продолжительность в 24 часа, включая стадию нагрева и охлаждения в сушильном шкафу.

Однако, в этом контексте стоит отметить, что длительность термической об-

работки – 24 часа – является максимальным показателем, но это позволяет обеспечить равные условия твердения для геополимеров на золах с разной степенью реакционной способности. Учитывая тот факт, что чем выше активность золы, тем меньше времени требуется для протекания и завершения основной стадии твердения, с помощью дополнительных исследований было выявлено, что при 80 °С термической сушки для паст на основе наиболее активных зол Matla, Lethabo и Lafarge достаточно 8–10 часов, в то время как для паст на основе менее активных зол, время термической обработки увеличивается вдвое: от 14–28 часов (для Троицкой ГРЭС) и до 24 часов (для Новотроицкой ТЭС).

Совокупная оценка характера кривых геополимерных паст на основе зол из разных источников (см. рисунки 4.2–4.12) позволила выявить определенную тенденцию по формированию прочностного каркаса (рисунок 4.14).



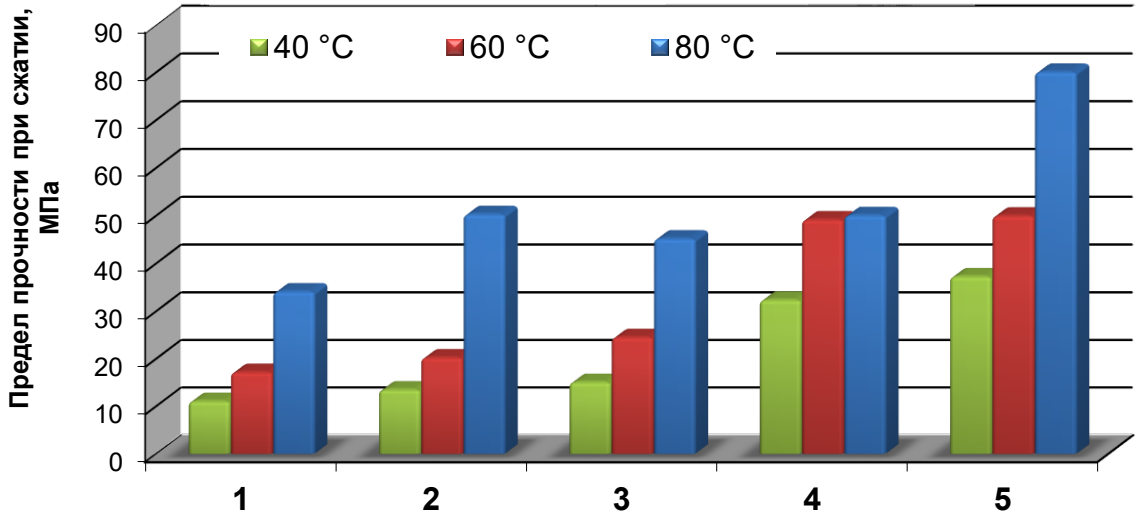
Рисунок 4.14 – Последовательный ряд исследуемых зол-уноса по степени увеличения компрессионной прочности геополимерных паст на их основе

Важно отметить, что установленная закономерность находится в полном соответствии с выдвинутой гипотезой о зависимости реакционной способности золуноса от их ФРГ: фазово-минеральных и структурно-морфологических характеристик (см. глава 3.2.1).

Вышеописанные закономерности в системах параметров «реакционная способность золы-уноса – температура термической сушки – предел прочности при сжатии» и «реакционная способность золы-уноса – температура термической сушки – предел прочности при изгибе», подтверждены и наглядно представлены в виде графических интерпретаций на рисунке 4.15.

Характер приведённых на рисунке 4.15 зависимостей показал, что компрессионная прочность исследуемых паст при повышении реакционной способности золы-уноса закономерно повышается независимо от температуры термической сушки.

а



б

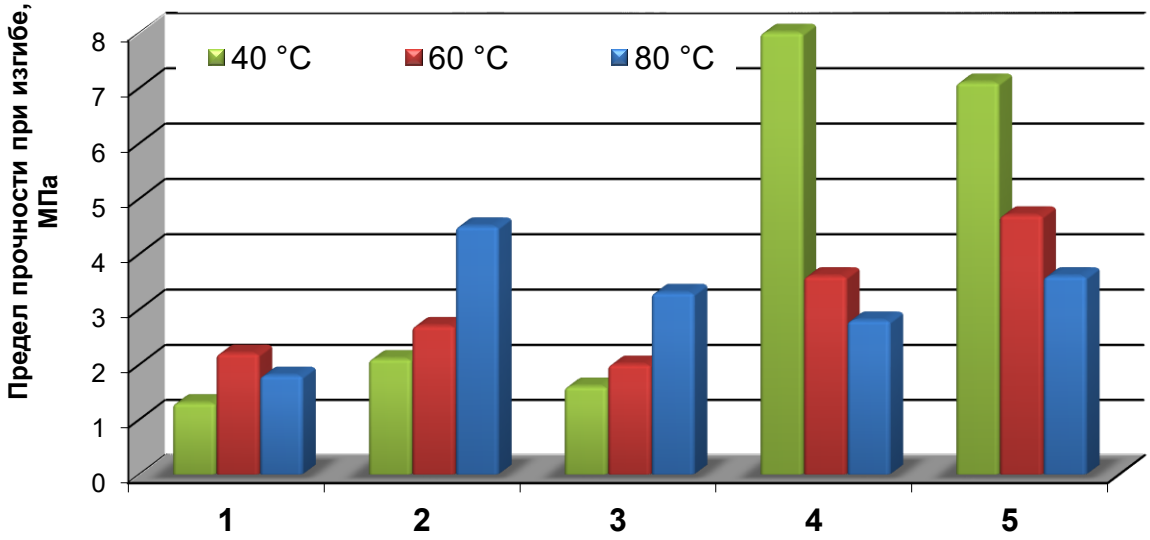


Рисунок 4.15 – Взаимосвязь типа золы-уноса, температуры термической сушки и прочности на сжатие (а) и изгиб (б) немодифицированных геополимерных паст предела прочности при сжатии на основе зол-уноса:
1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Lafarge; 3 – Троицкой ГРЭС; 4 – Matla; 5 – Lethabo

В то же время, какой-либо четкой закономерности реакционной способности зол-уноса и прочности на изгиб геополимерных паст не прослеживается. Однако, следует отметить, что для паст на основе зол Троицкой ГРЭС и Lafarge увеличение температуры термической сушки приводит к повышению показателей прочности, а для паст на основе зол Matla и Lethabo, наоборот, ведет к снижению их стойкости к растягивающим нагрузкам.

Однако, изучение особенностей взаимосвязи формирующихся прочностных

показателей: на сжатие и на изгиб между собой для геополимерных паст в зависимости от типа золы и температуры термической сушки (рисунки 4.16, 4.17) продемонстрировало четко выраженную закономерность следующего характера: повышение температуры термической сушки приводит к увеличению градиента между прочностью на сжатие и прочностью на изгиб.

При этом, визуальный анализ диаграмм на рисунке 4.17 позволил отметить, что увеличение $R_{сж}/R_{изг}$ соотношения при повышении температуры, вероятнее всего, вызвано именно увеличением компрессионной прочности, в то время как прочность на изгиб практически не меняется. Этот факт говорит о том, увеличение температуры термообработки способствует повышению хрупкости рассматриваемых геополимерных паст.

Таким образом, проведённый анализ прочностных показателей геополимерных паст различного компонентного состава в системе «зола-уноса – NaOH», в условиях разных температур термической сушки на основе зол-уноса разного производителя, позволил выявить оптимальные составы вяжущих. Кроме того, в силу отсутствия какой-либо нормативной документации, для возможности оценки качества геополимерных вяжущих, по аналогии с нормативами для традиционного портландцемента, на основании отобранных оптимальных составов геополимерных паст были заформованы геополимер-песчаные растворы в соотношении «вяжущее : кварцевый песок» = 1:3. Для возможности сравнения полученных результатов характеристики для геополимерных композитов оценивались в 28-суточном возрасте. Основные физико-механические характеристики геополимерных вяжущих и растворов представлены в таблице 4.6.

Сопоставление показателей прочности на сжатие геополимерных паст из разных зол-уноса с аналогичными параметрами геополимер-песчаных растворов на их основе (таблица 4.6) позволило выявить следующую закономерность: чем выше предел прочности при сжатии геополимерного вяжущего, тем более высокая доля остаточной прочности обеспечивается при введении в геополимерную матрицу заполнителя. При этом обращают на себя внимание геополимер-песчаные составы на основе зол Lafarge и Matla, где при идентичности прочностных показателей для паст, прочности для растворов разняться. Однако, эта разница не превышает 5 %, т.е. находится в пределах экспериментальной погрешности.

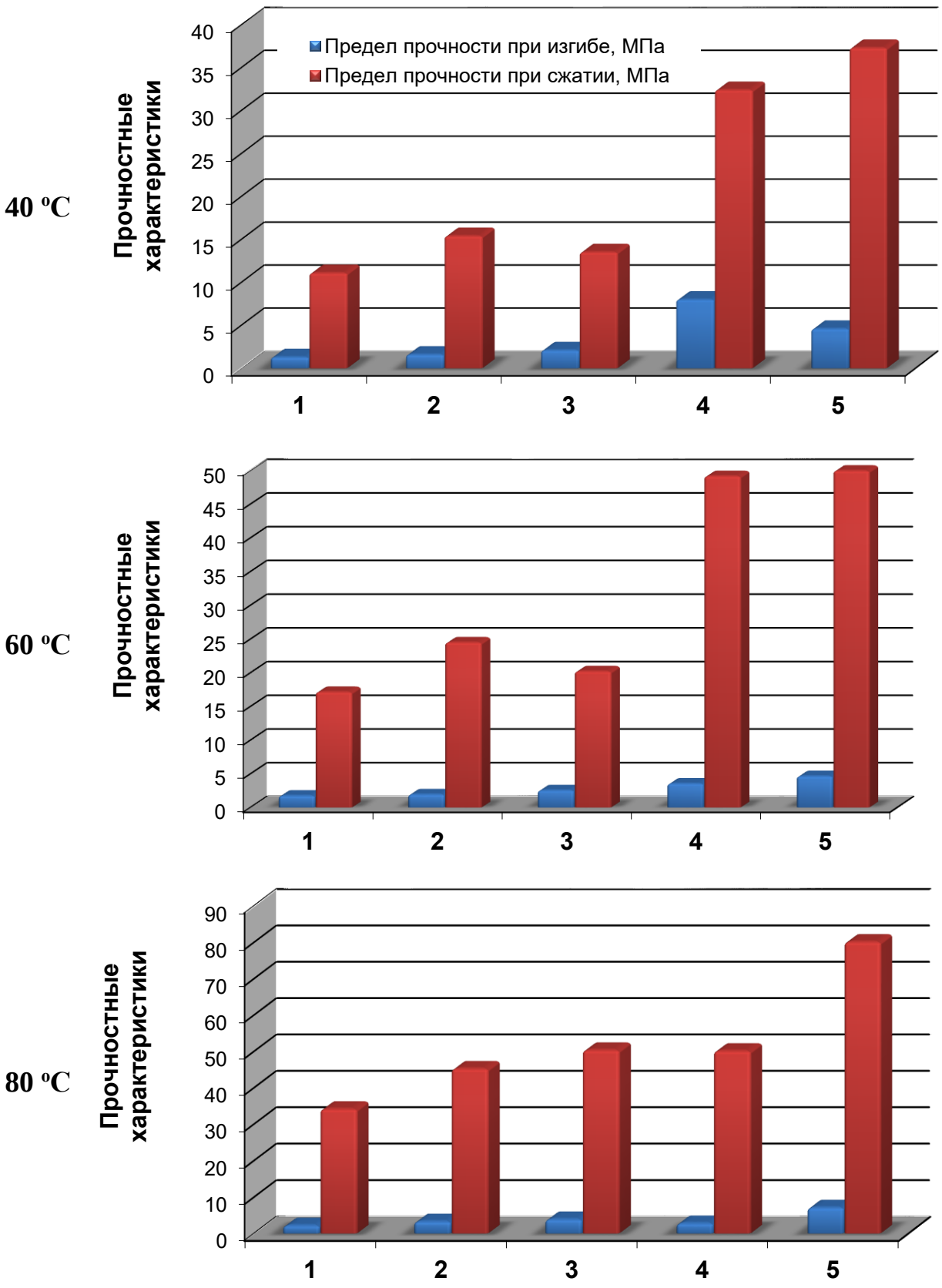


Рисунок 4.16 – Влияние температуры термической сушки на вариацию соотношения $R_{сж}/R_{изг}$ в немодифицированных геополимерных пастах на золах-уноса:
1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Lafarge; 3 – Троицкой ГРЭС; 4 –Matla; 5 – Lethabo

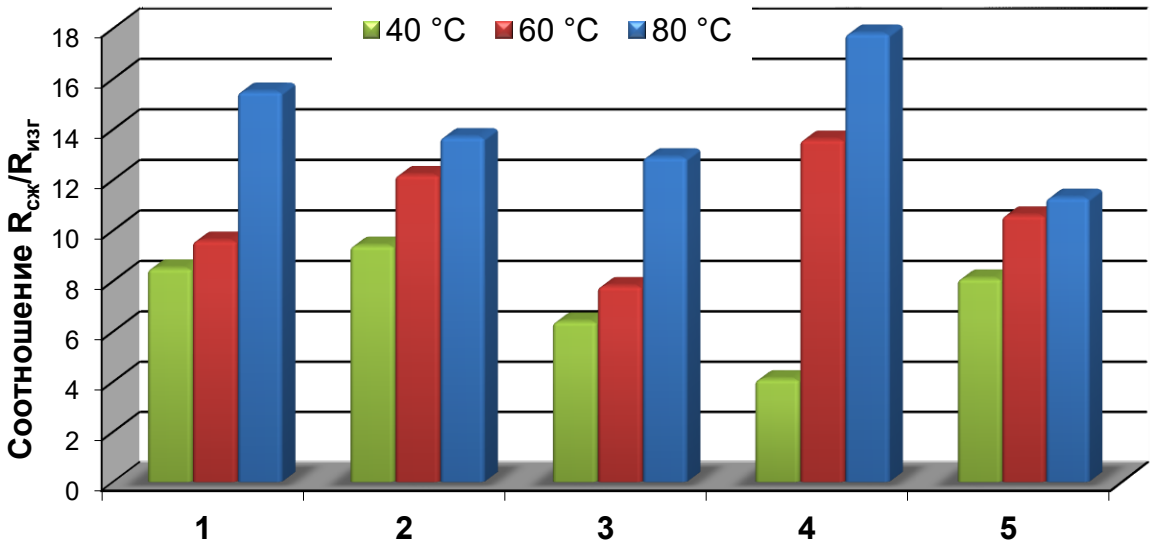


Рисунок 4.17 – Соотношения $R_{сж}/R_{изг}$ для немодифицированных геополимерных паст в зависимости от температуры термической сушки и типа золы-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Lafarge; 3 – Троицкой ГРЭС; 4 – Matla; 5 – Lethabo

Что касается вопроса соответствия нормативным документам полученных показателей прочности для геополимерных растворов, то активности вяжущих на основе зол Matla и Lethabo соответствуют классам по прочности цемента ЦЕМ I 32,5Н и ЦЕМ I 52,5Н, соответственно (согласно ГОСТ 125-2018). Оставшиеся геополимерные растворы по своим показателям прочности на сжатие не соответствуют нормативным требованиям для общестроительных цементов.

В связи с этим, растворы на основе зол-уноса Lafarge, Троицкой ГРЭС и Новотроицкой ТЭС сравнивались с высокопрочными гипсовыми вяжущими, активность которых соответствует маркам по прочности высокопрочного гипса Г-13, Г-19 и Г-25, соответственно, согласно ГОСТ 125-2018.

С целью выявления перспективы практического применения разработанных составов геополимерных вяжущих в строительной отрасли на данном этапе работы было изучено соответствие характеристик геополимер-песчаных растворов (на основании данных таблицы 4.6) требованиям нормативного документа – ГОСТ 6133–2019 – на стеновые блоки из мелкозернистого цементобетона. Для этого по стандартным методикам были определены основные эксплуатационные характеристики экспериментальных растворов, на основании которых предложены варианты маркировок камней стеновых (таблица 4.7).

Таблица 4.6 – Состав и свойства немодифицированных геополимерных композитов

№ п/п	Состав смеси вяжущего, %			Показатели для геополимерных паст		Предел прочности при сжатии геополи-мер-песчаных растворов (1:3), МПа	Доля остаточной прочности, %	Соответствие классу прочности в соответствии с нормативами
	Зола-уноса	NaOH	Вода	Средняя плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа			
на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС								
1	66,5	10,5	23,0	1825	34,1	15,8	46	*Г-13
на основе ЗУ Троицкой ГРЭС								
2	63,3	8,0	28,7	1800	45,2	21,9	48	*Г-19
на основе ЗУ Lafarge								
3	68,8	12,6	18,5	2020	50,3	36,4	72	*Г-25
на основе ЗУ Matla								
4	72,7	10,1	17,2	2145	50,1	38,1	77	**ЦЕМ I 32,5Н
на основе ЗУ Lethabo								
5	73,8	13,7	12,4	2085	80,1	64,2	80	**ЦЕМ I 52,5Н

** Марка гипсового вяжущего по ГОСТ 125-2018

** Класс прочности цемента по ГОСТ 31108-2020

Таблица 4.7 – Соответствие свойств геополимер-песчаных растворов разного состава нормативным требованиям

Производитель золы-уноса	Компоненты геополимер-песчаного раствора, %			Характеристики геополимер-песчаного раствора				Условное обозначение согласно ГОСТ 6133–2019
	Вяжущее	Вода	Песок	Средняя плотность, кг/м^3	Прочность на сжатие, МПа	Марка по морозостойкости	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	
Новотроицкая ТЭС	24,2	5,8	70	1942	15,8	–	0,42	КСП–290–125–1750
Lafarge	24,6	4,3	71	2135	19,6	35	0,25	КСП–290–150–F35–2200
Троицкая ГРЭС	23,8	4,1	73	1910	21,9	25	0,19	КСП–290–200–F25–2000
Matla	25,7	4,3	70	2090	38,5	50	0,32	КСП–290–350–F50–2200
Lethabo	26,8	5,2	68	2110	64,2	50	0,4	КСП–290–600–F50–2200
Требования согласно ГОСТ 6133–19				–	>2,5	>15	–	–
Соответствие ГОСТ 6133–2019				–	соответствует		–	–

Полученные результаты эксплуатационных характеристик геополимер-песчаных растворов показали, что на их основе можно получать стеновые блоки с марками по прочности от М150 до М600; средней плотностью от 1942 до 2135 кг/м³; теплопроводностью от 0,19 до 0,42 Вт/м·°С и марками по морозостойкости от F25 до F50.

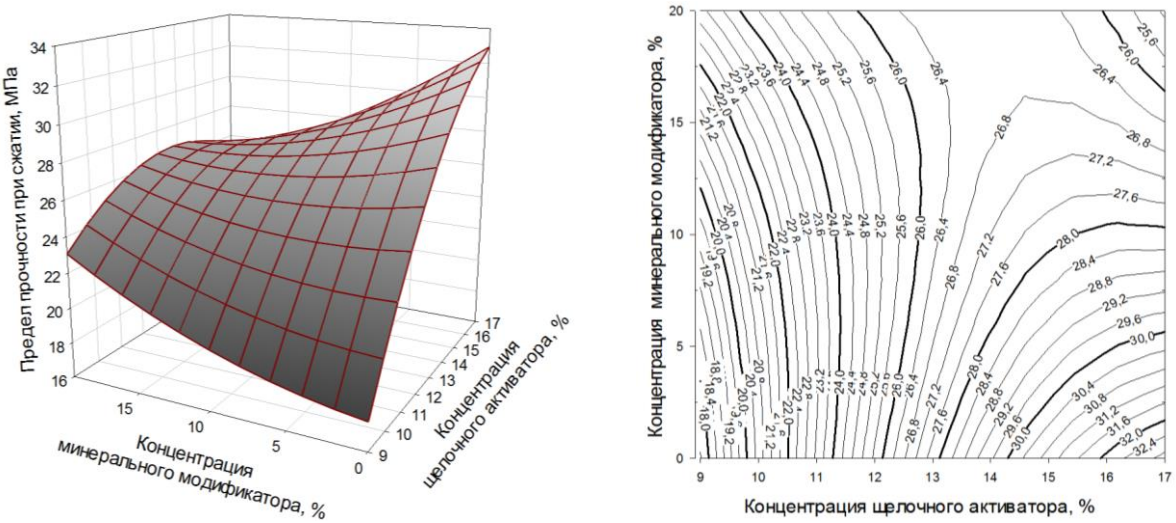
4.3 Физико-механические свойства модифицированных геополимерных вяжущих

В главе 3.6 диссертации, выбор используемых в рамках исследования минераль-

ных компонентов: портландцемента, каолина и метакаолина, в качестве модификаторов обоснован сродством структур с основным алюмосиликатным сырьем, а также потенциальной эффективностью их использования в процессе геополимерного синтеза с точки зрения генетических ФРГ характеристик.

На основании разработанной матрицы планирования (глава 4.1.2, таблицы 4.3–4.4) была проведена серия экспериментов, и получены результаты прочности на сжатие и на изгиб для всех составов модифицированного геополимерного вяжущего[1].

Для визуализации характера зависимости прочностных параметров вяжущего от его компонентного состава в рамках данного эксперимента были построены графические зависимости в виде 3-D номограмм с использованием программы SigmaPlot (рисунки 4.18–4.23).



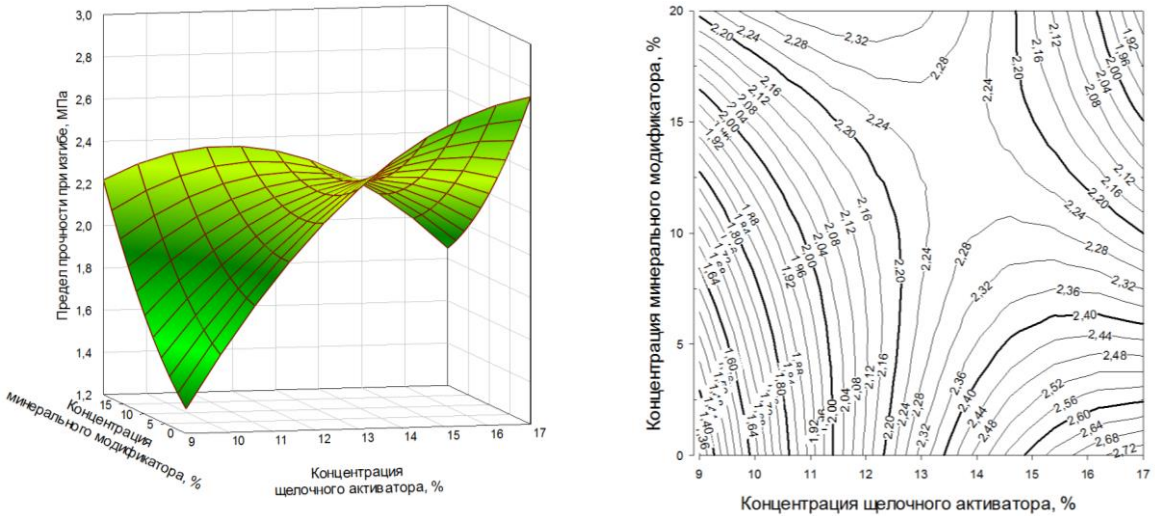
$$Y=26,6+3,42X_1–0,5X_2–2,78X_1^2+0,77X_2^2–3,85X_1X_2$$

$$R^2=0,9$$

Рисунок 4.18 – Зависимость предела прочности при сжатии от содержания щелочного активатора и минерального модификатора (минеральный модификатор – портландцемент)

Анализ полученных экспериментальных данных, а также построенных графических зависимостей (рисунки 4.18–4.33, таблица 4.8) позволили установить следующие закономерности:

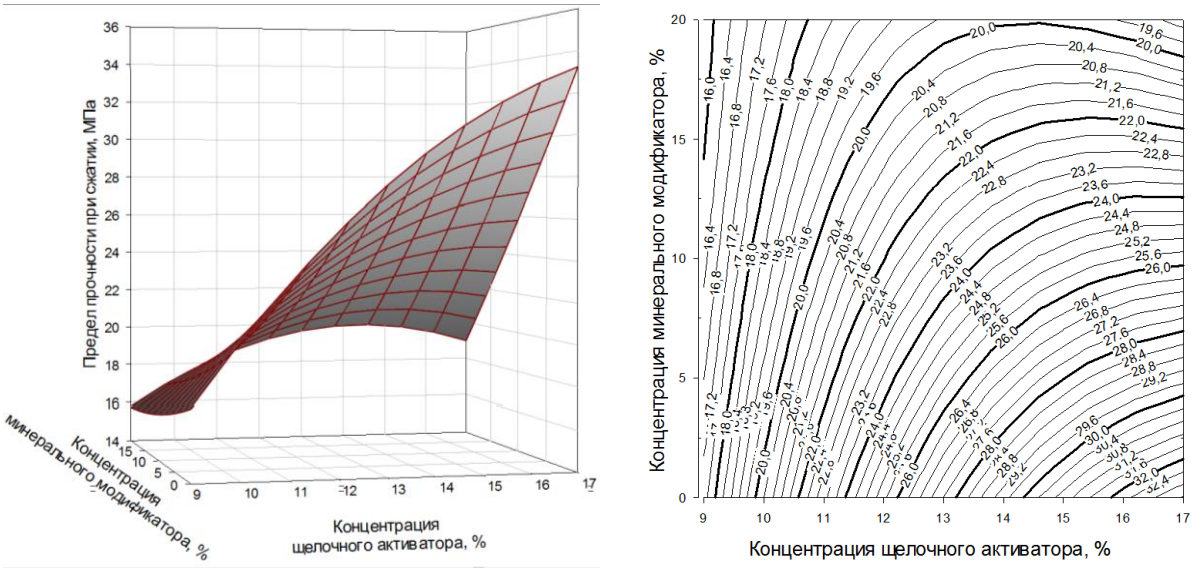
[1]Результаты этого исследования опубликованы в работе: *Кожухова, Н.И.* Оценка эффективности модификации геополимерной системы минеральными наполнителями с точки зрения формирования прочностных характеристик / Н.И. Кожухова, А.И. Буковцова, Н.Ю. Плющенко, И.В. Жерновская // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2024. – №1. – С. 8–20. – DOI: 10.34031/2071-7318-2023-9-1-8-20.



$$Y=2,22+0,25X_1–0,28X_1^2–0,07X_2^2–0,47X_1X_2$$

$$R^2=0,9$$

Рисунок 4.19 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации щелочного активатора и минерального модификатора
(минеральный модификатор – портландцемент)

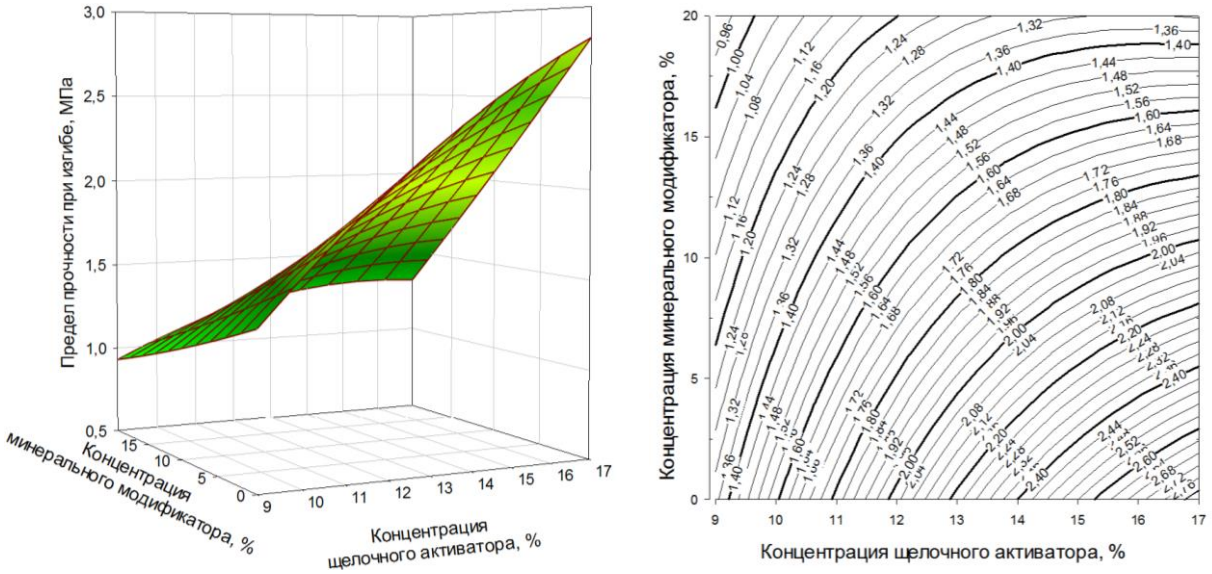


$$Y=7,9+5,2X_1–6,97X_2+0,3X_1^2+X_2^2–1,35X_1X_2$$

$$R^2=0,9$$

Рисунок 4.20 – Зависимость предела прочности при сжатии от содержания щелочного активатора и минерального модификатора
(минеральный модификатор – каолин)

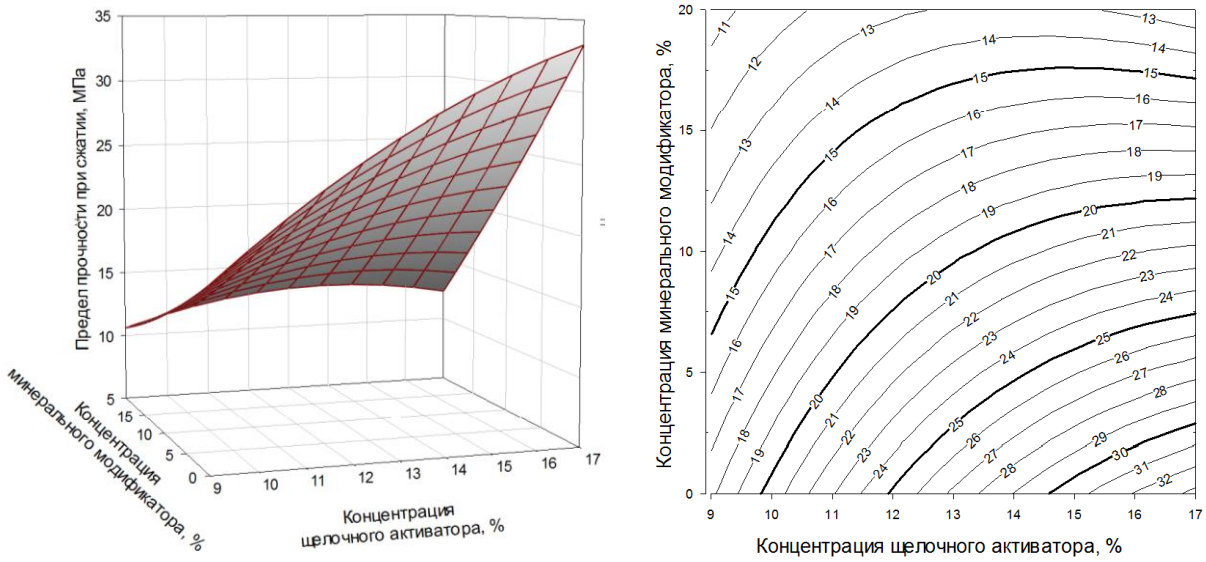
– повышение концентрации щелочного активатора в рассматриваемом диапазоне способствует упрочнению формирующейся геополимерной структуры для трех исследуемых модифицированных паст, что выражается в повышении пределов прочности при сжатии и при изгибе;



$$Y=1,34+0,38X_1–0,65X_2–0,01X_1^2+0,08X_2^2–0,32X_1X_2$$

$$R^2=0,94$$

Рисунок 4.21 – Зависимость предела прочности при изгибе от содержания щелочного активатора и минерального модификатора (минеральный модификатор – каолин)



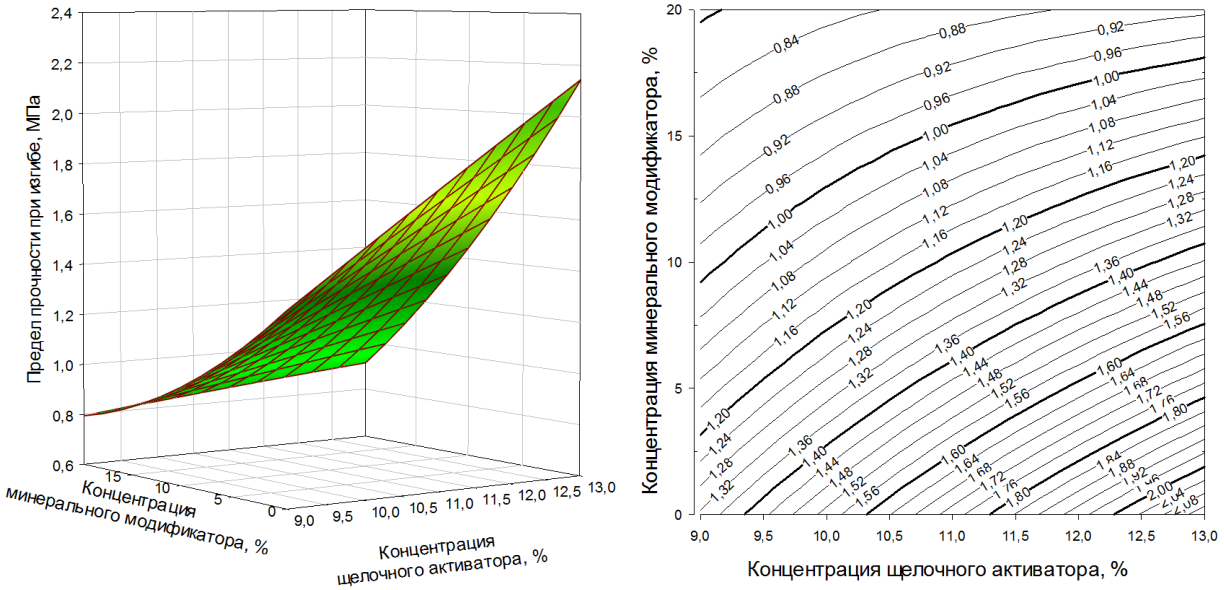
$$Y=12,7+3,97X_1–10,5X_2–1,57X_1^2+3,93X_2^2–3,15X_1X_2$$

$$R^2=0,98$$

Рисунок 4.22 – Зависимость предела прочности при сжатии от содержания щелочного активатора и минерального модификатора (минеральный модификатор – метакаолин)

– природа минерального модификатора в составе геополимерной системы по-разному влияет на формирование компрессионной прочности, а также устойчивости к изгибающим нагрузкам. Так, увеличение доли портландцемента в составе сырьевой

смеси способствует повышению прочности на сжатие и на изгиб в пределах концентраций активатора 9–13 %; более высокое содержание щелочи совместно с модификатором ПЦ негативно отражается на формировании прочности геополимерного каркаса; введение добавок каолина и метакаолина, а также постепенное повышение их концентрации в составе геополимерной пасты приводит к снижению показателей прочности на сжатие и на изгиб, в большей степени – с использованием метакаолина, в меньшей степени – с использованием каолина;



$$Y= 0,82+0,28X_1–0,76X_2+0,01X_1^2+0,46X_2^2–0,37X_1X_2$$

$$R^2=0,95$$

Рисунок 4.23 – Зависимость предела прочности при изгибе от содержания щелочного активатора и минерального модификатора (минеральный модификатор – метакаолин)

– характер зависимостей прочностных характеристик консолидированных геополимерных паст от концентрации минерального модификатора и щелочного активатора в зависимости от типа модифицирующего агента различен: номограммы, описывающие характер изменения прочности паст, модифицированных портландцементом (рисунки 4.18–4.19) в зависимости от компонентного состава, имеют нелинейную, преимущественно, параболическую зависимость, а номограммы, описывающие аналогичную зависимость для паст, модифицированных метакаолином (рисунки 4.20–4.21), носят преимущественно гиперболический характер. В то же время, характер зависимости номограмм геополимерных паст,

содержащих каолин в качестве модификатора (рисунки 4.22–4.23) может быть преимущественно описан как линейный.

В свою очередь, на основании анализа математических зависимостей, описывающих полученные номограммы в виде уравнений регрессии и коэффициента корреляции R^2, были выявлены и сформулированы нижеприведенные закономерности:

– значимость входных (варьируемых) параметров на компрессионную прочность паст с использованием разных модификаторов весьма неоднозначна: в ПЦ-модифицированной геополимерной системе более значимым фактором является концентрация щелочного активатора (X1), а в системе, модифицированной с помощью метакаолина, наоборот, более значимым фактором является концентрация минерального модификатора (X2); в пасте каолиновым модификатором уравнение регрессии демонстрирует, что оба фактора варьирования равнозначны (соответствующие коэффициенты в уравнении регрессии сопоставимы между собой). При этом, совместный эффект обоих факторов во всех исследуемых пастах на предел прочности при сжатии не значителен, и в системах с модификацией ПЦ и метакаолином коэффициенты значимости сопоставимы между собой (X1X2 ≈ 3), а в пасте с использованием каолина соответствующий коэффициент в 2 раза ниже (X1X2 = 1,35);

– значимость входных (варьируемых) параметров на предел прочности при изгибе для исследуемых паст равноценна, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты перед параметрами X1 и X2, которые варьируются в пределах 0,25–0,76 (рисунки 4.19, 4.21, 4.23). Совместное влияние этих факторов (параметр X1X2) на устойчивость модифицированных геополимерных паст к изгибающим нагрузкам также незначительно и сопоставимо, согласно значениям соответствующих коэффициентов (0,32; 0,37; 0,47).

Также, как и в случае с немодифицированными геополимерными вяжущими системами (глава 4.2), математические зависимости для модифицированных паст имеют высокий коэффициент корреляции: $R^2 \geq 0{,}9$ или не менее 90 %, что свидетельствует о высокой степени адекватности полученных уравнений регрессии, описывающих характер поведения геополимерных паст в системе параметров «концентрация щелочного активатора – концентрация минерального модификатора –

параметр прочности».

Анализ прочностных характеристик модифицированных геополимерных паст, отраженных в таблице 4.8, позволил установить, что несмотря на то, что при малых концентрациях щелочного активатора NaOH в диапазоне 9–13 %, введение добавки портландцемента способствует упрочнению геополимерного каркаса.

Таблица 4.8. – Значения пределов прочности при сжатии и изгибе для модифицированного геополимерного вяжущего в зависимости от состава

Тип модификатора	*Прочностные характеристики	Концентрация щелочного активатора NaOH, %								
		9			13			17		
		Концентрация минерального модификатора, %								
		0	10	20	0	10	20	0	10	20
ПЦ	*1*	17,7	20,1	22,2	26,5	26,9	27,3	34,1	26,8	25,3
	2	1,3	1,8	2,1	2,2	2,3	2,4	2,9	2	1,9
Каолин	*1*	17,7	16,5	15,3	26,5	24,1	20	34,1	24,8	19,1
	2	1,3	1,2	0,9	2,2	1,8	1,2	2,9	1,9	1,4
Метакаолин	*1*	17,7	14,6	9,8	26,5	19,7	13,8	34,1	21,3	12,4
	2	1,3	1	0,8	2,2	1,4	0,9	2,9	1,9	1

**Предел прочности, МПа: 1 – при сжатии; 2 – при изгибе*

Эффективность этого модификатора при увеличении щелочи в составе вяжущей системы, выраженная приростом прочности на сжатие, постепенно снижается. Так, при минимальной концентрации NaOH в выбранном диапазоне (9 %) прирост компрессионной прочности при добавлении модификатора в количестве 10 и 20 % составил 13,5 % и 25,4 %, соответственно, по отношению к бездобавочному составу (17,7 МПа). В то же время, увеличение содержания NaOH до 13 % в составе геополимерной пасты обеспечивает прирост прочности на сжатие 1,5 % и 3 % относительно контрольного состава (26,5 МПа), при введении модификатора ПЦ в количестве 10 и 20 %, соответственно. Важно отметить, что при дальнейшем увеличении концентрации щелочного агента до 17 %, введение портландцементного модификатора способствует довольно резкому снижению компрессионной прочности: на 21,4 % и 25,8 % при содержании ПЦ 10 % и 20 %, соответственно

относительно бездобавочного аналога (34,1 МПа).

Для остальных двух модифицирующих агентов: каолина и метакаолина, в отличие от ПЦ, во всем исследуемом диапазоне концентраций NaOH наблюдается снижение компрессионной прочности при введении модификатора. При этом, негативный эффект (снижение прочности относительно бездобавочного состава) от введения модифицирующих добавок каолина и метакаолина усиливается при смещении концентрации щелочи в сторону больших значений:

– *для каолина:* при 9 % концентрации NaOH, имеет место снижение прочности на 6,8 % и 13,5 %, при содержании модификатора 10 % и 20 %, соответственно; при 13% концентрации NaOH – 9 % и 24,5 %, соответственно; при 17 % концентрации NaOH – 27,2 % и 44 %, соответственно;

– *для метакаолина*: наблюдается более заметный спад прочности. При 9 % концентрации NaOH, имеет место снижение компрессионной прочности на 17,5 % и 44,6 %, при содержании модификатора 10 % и 20 %, соответственно; при 13% концентрации NaOH – 25,6 % и 47,9 %, соответственно; при 17% концентрации NaOH – 37,5 % и 63,6 %, соответственно.

Оценка динамики показателей прочности при изгибе для экспериментальных составов модифицированных геополимерных паст показала, что, в целом, в рассматриваемом диапазоне концентраций щелочного активатора введение любого минерального модификатора среди используемых в работе, негативно отражается на устойчивости геополимерного каркаса к изгибающим нагрузкам. Исключение составляет модификация портландцементом в диапазоне концентраций щелочного активатора 9–13 %, где наблюдается эффект упрочнения по мере увеличения доли модификатора в составе пасты. Однако, также, как и в случае с компрессионной прочностью, при повышении содержания NaOH в вяжущей системе от 9 до 13 % эффект упрочнения имеет затухающий характер. Так, при 9%-м содержании NaOH в геополимерной системе, введение модификатора в количестве 10 и 20 % провоцирует увеличение прочности на изгиб на 38 % и 61 %, соответственно; увеличение концентрации щелочи до 13 % обеспечивает прирост прочности на изгиб лишь на 4,5 % и 9 %, при содержании ПЦ в количестве 10 и 20 %, соответственно.

На основании проведенного анализа характера изменения прочностных по-

казателей геополимерных паст в системе параметров «тип модификатора – концентрация модификатора – концентрация щелочного активатора» был сформирован последовательный ряд эффективности модифицирующего действия среди рассматриваемых минеральных компонентов в геополимерной системе, который демонстрирует, что наибольшей модифицирующей эффективностью с точки зрения формирования прочностного геополимерного каркаса характеризуется портландцемент, а наименьшей – метакаолин (рисунок 4.24).



Рисунок 4.24 – Последовательный ряд эффективности модифицирующего действия минеральных компонентов в геополимерной системе

Анализ графических зависимостей (рисунки 4.18–4.23) и данных таблицы 4.8 позволил установить, что:

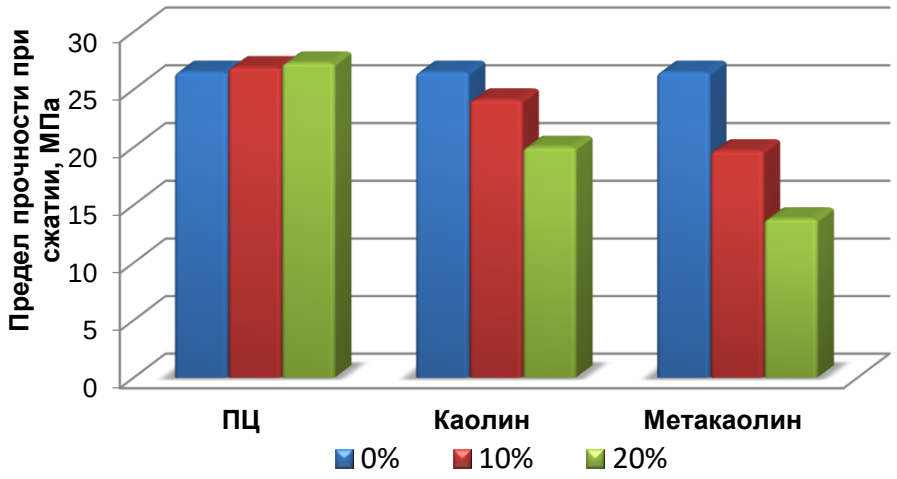
– рациональный состав модифицированного геополимерного вяжущего с использованием портландцемента следующий: концентрация щелочного активатора NaOH – 13 %; содержание минерального модификатора – 20 %;

– рациональные составы модифицированного геополимерного вяжущего с использованием каолина и метакаолина идентичны между собой: концентрация щелочного активатора NaOH – 17 %; содержание минерального модификатора – 10 %.

Таким образом, следует отметить, что использование минерального компонента с более высокой модифицирующей эффективностью позволяет обеспечивать формирование наиболее прочного каркаса при меньшем содержании щелочного активатора.

Анализ взаимосвязи концентрации минерального модификатора и прочностных показателей модифицированных геополимерных паст в диапазоне оптимальных концентраций щелочного активатора (рисунок 4.25) позволил установить идентичность характера изменения прочностей на сжатие и изгиб.

а



б

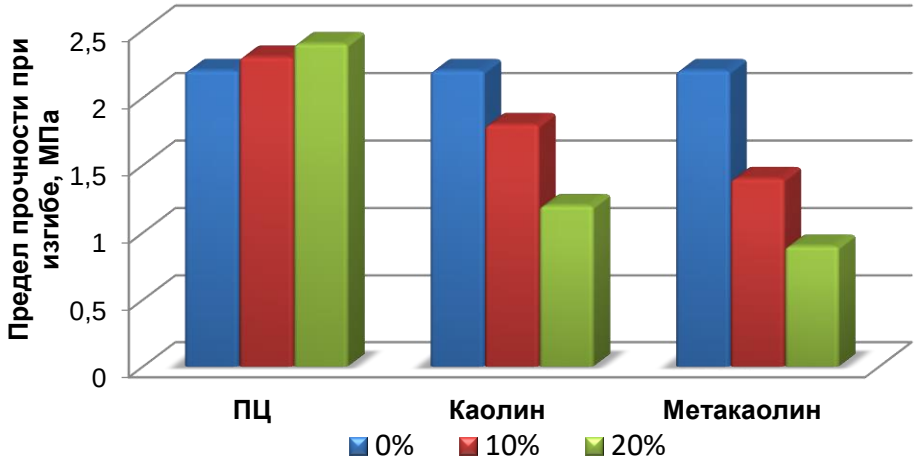


Рисунок 4.25 – Взаимосвязь концентрации минерального модификатора и предела прочности при сжатии (а) и изгибе (б) геополимерных паст, модифицированных: портландцементом (ПЦ), каолином и метакаолином

Оценка характера взаимосвязи устойчивости модифицированных геополимерных систем к сжимающим и изгибающим нагрузкам в зависимости от типа и концентрации минерального модификатора (рисунки 4.26, 4.27) показала, что повышение концентрации минерального модификатора способствует снижению градиента между прочностью на сжатие и прочностью на изгиб: для ПЦ-модифицированных паст; и увеличению градиента – для паст с использованием каолина и метакаолина.

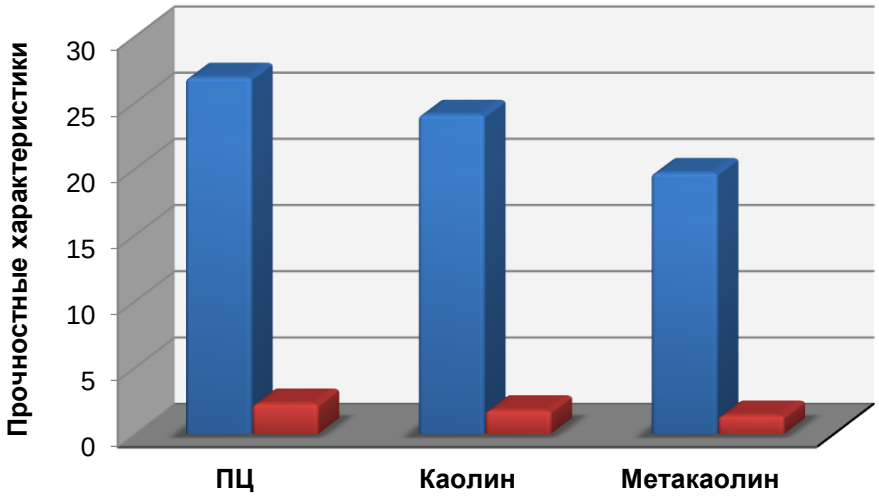
Графическая зависимость, отраженная на рисунке 4.27, позволила установить, что $R_{сж}/R_{изг}$ соотношение для ПЦ-модифицированных паст при повышении концентрации минерального модификатора имеет тенденцию к незначительному

снижению.

0 %



10 %



20 %

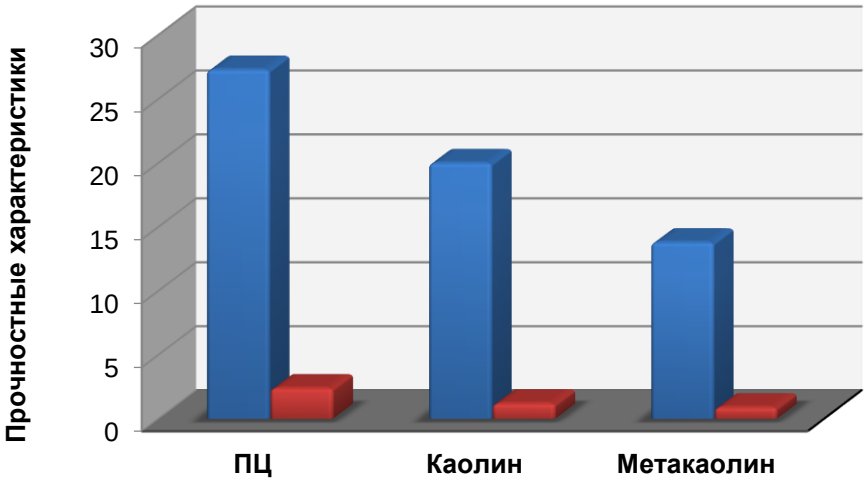


Рисунок 4.26 – Влияние концентрации минерального модификатора на вариацию соотношения $R_{сж}/R_{изг}$ в геополимерных пастах модифицированных: портландцементом (ПЦ), каолином и метакаолином

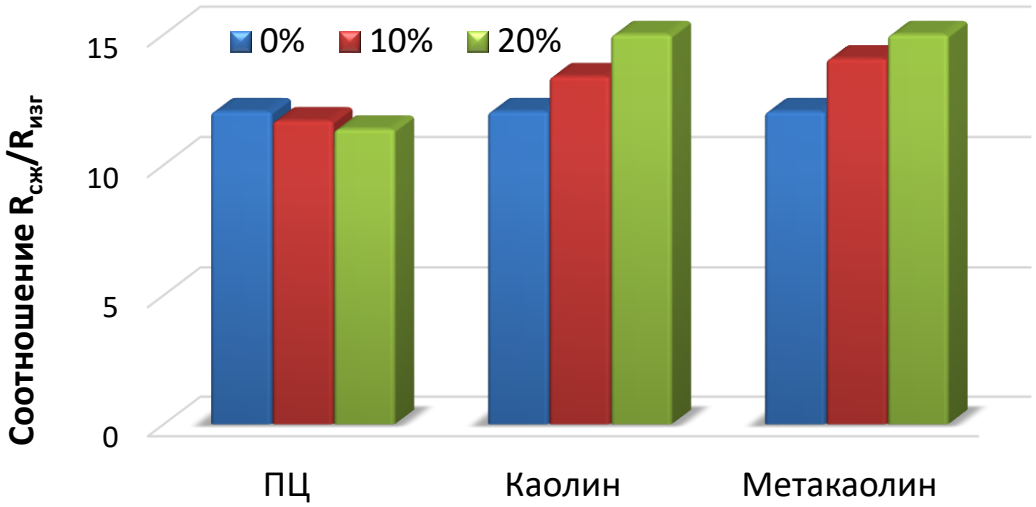


Рисунок 4.27 – Соотношения Rсж/Rизг для модифицированных геополимерных паст в зависимости от концентрации и типа минерального модификатора: портландцемента (ПЦ), каолина и метакаолина

В свою очередь, аналогичный показатель для паст, модифицированных каолином и метакаолином – заметно растет при увеличении концентрации модификатора в вяжущей системе. Таким образом, использование ПЦ-модификатора в оптимальном диапазоне концентраций щелочи способствует снижению хрупкости твердеющего геополимерного каркаса. В свою очередь, использование добавок каолина и метакаолина, наоборот, способствуют повышению хрупкости геополимерного камня.

По аналогии с немодифицированными геополимерными системами, на основе оптимальных составов модифицированных паст были заформованы геополимер-песчаные растворы в соотношении «вяжущее–заполнитель» 1:3 (таблица 4.9).

Показатели прочности на сжатие для геополимер-песчаных растворов на основе модифицированных паст не соответствуют нормативным требованиям для общестроительных цементов. При сравнении с высокопрочным гипсом, полученные растворы соответствуют следующим маркам по прочности высокопрочного гипса: Г-13, Г-10, Г-7 при модификации портландцементом, каолином и метакаолином, соответственно. Кроме того, для подобранных оптимальных составов модифицированных геополимерных паст было установлено соответствие характеристик геополимер-песчаных растворов (на основании данных таблицы 4.9) требованиям нормативного документа – ГОСТ 6133–2019 – на стеновые блоки из мелкозернистого

цементобетона. Для этого по стандартным методикам были определены основные эксплуатационные характеристики экспериментальных растворов, на основании которых предложены варианты маркировок камней стеновых (таблица 4.10).

Полученные результаты эксплуатационных характеристик геополимер-песчаных растворов из модифицированных геополимерных вяжущих показали, что на их основе могут быть получены стеновые блоки с марками по прочности от М75 до М125; средней плотностью от 1942 до 2130 кг/м³; теплопроводностью от 0,36 до 0,69 Вт/м·°С.

Результаты анализа данных проведенного исследования показали, что введение используемых модифицирующих агентов не дало желаемого результата: повышение предела прочности при сжатии, за исключением добавки портландцемента. Максимальное увеличение компрессионной прочности (≈ на 25 %) по сравнению с бездобавочной системой «зола-уноса – щелочной активатор» обеспечивается при концентрации щелочи – 9 % и содержании ПЦ – 20 %. Дальнейшее повышение концентрации этого модификатора экономически нецелесообразно. С другой стороны, введение модифицирующих компонентов в виде каолина и метакаолина негативно отражается на формировании прочности в выбранных условиях твердения.

Однако, достигаемая цель введения модификатора не сводится лишь к решению задачи повышения прочности вяжущего. Данные вяжущие системы рассматривается с позиций поиска эффективности модификатора различной функциональности. Поэтому, забегая вперед, необходимо отметить, что в дальнейших исследованиях, отраженных в главе 7.4, установлена стабилизирующая роль портландцемента в пенобетонной геополимерной смеси.

В свою очередь, для модификаторов каолина и метакаолина в главе 4.4 показано, что введение этих добавок в геополимерную систему способствует значительному повышению прочностных характеристик в условиях воздействия высоких температур.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных и выявленных закономерностей было установлено влияние типа и концентрации минерального модификатора совместно с различным содержанием щелочного активатора на характер и кинетику изменения прочности на сжатие и изгиб в консолидированных модифицированных геополимерных вяжущих системах.

Таблица 4.9 – Состав и свойства модифицированных геополимерных композитов

№ п/п	Состав смеси вяжущего, %				Показатели для геополимерных паст		Предел прочности при сжатии геополимер-песчаных растворов (1:3), МПа	Доля остаточной прочности, %	Соответствие классу прочности в соответствии с нормативами
	Зола-уноса	Модификатор	NaOH	Вода	Средняя плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа			
модификация портландцементом									
1	52,4	7,4	7,6	32,6	2130	27,3	13,9	51	*Г-13
модификация каолином									
2	45,6	11,4	8,5	34,5	1936	24,8	10,6	43	*Г-10
модификация метакаолином									
3	45,8	6,8	7,9	39,5	1980	21,3	8,7	41	*Г-7
контрольный состав									
4	66,5	–	10,5	23	1942	34,1	15,8	46	*Г-13

** Марка гипсового вяжущего по ГОСТ 125-2018

Таблица 4.10 – Соответствие свойств геополимер-песчаных растворов на основе модифицированных геополимерных вяжущих разного состава нормативным требованиям

Вид модификатора	Компоненты геополимер-песчаного раствора, %			Характеристики геополимер-песчаного раствора				Условное обозначение согласно ГОСТ 6133–19
	Вяжущее	Вода	Песок	Средняя плотность, кг/м^3	Прочность на сжатие, МПа	Марка по морозостойкости	Теплопроводность, Вт/м·°С	
ПЦ	24,2	5,8	70	2130	13,9	–	0,69	КСП–290–125–1900
Каолин	24,2	5,8	70	1936	10,6	–	0,52	КСП–290–100–1750
Метакаолин	24,2	5,8	70	1980	8,7	–	0,36	КСП–290–75–1800
Контрольный состав	24,2	5,8	70	1942	15,8	–	0,42	КСП–290–125–1750
Требования согласно ГОСТ 6133–19				–	>2,5	–	–	–

4.4 Теплофизические свойства геополимерного камня

Согласно обзору литературы, проведенному в главе 1.1 диссертации, материалы на основе геополимерных вяжущих по сравнению с аналогами на основе портландцемента, зачастую, демонстрируют не только сопоставимые, но и улучшенные эксплуатационные характеристики, среди которых – устойчивость к воздействию повышенных температур до 1000 ºС. Поэтому, среди перспективных областей применения для геополимеров можно рассматривать получение на их основе термостойких материалов.

Согласно данным [174], значения коэффициента термического расширения (КТР) в геополимерных системах варьируется в диапазоне от 2×10^{-6}/ °С до 10×10^{-6}/ °С в зависимости от соотношения основных оксидов SiO_2/Al_2O_3 (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Показатели коэффициента термического расширения геополимерных систем разного состава согласно данным [174]

Параметр	Значения				
SiO_2/Al_2O_3 соотношение	2	3	3,5	5	10
Коэффициент термического расширения, К, $\times10^{-6}$/°С	4	6	10	15	25
Существующие материалы, обладающие аналогичными характеристиками по показателю КТР	керамика	графит, эпоксидная	сталь	медь	алюминий

Термостойкие характеристики геополимерных материалов, в первую очередь, связаны с тем, что, благодаря своему химическому составу (алюмосиликаты), они являются аналогами классических керамических систем, а также их безобжиговых аналогов, таких как высококонцентрированные связующие суспензии (ВКВС), разработанные Пивинским Ю.А. [403], а также наноструктурированное вяжущее (НВ), разработанное Череватовой А.В. и др. [404–406], которые обладают устойчивостью к воздействию высоких температур (огнеупоры).

В исследованиях, посвященных фазообразованию в геополимерах в условиях повышенных температур [407–409] было установлено, что при условии синтеза этих систем, полученных путем щелочной активации низкокальциевой золы-уноса в температурном диапазоне 80–90 °С наблюдается формирование гидроалюмосиликатов натрия, в качестве основных структурообразующих фаз.

В свою очередь, в работе [410] для геополимеров на основе низкокальциевой золы была отмечена постепенная потеря массы более чем на 10% при повышении температуры до 800 °С, вызванная потерей воды геополимерной системы. Также имеют место исследования, подтверждающие возможность получения термостойких и огнеупорных геополимерных композиций на основе метакаолина [411–413].

Кроме того, рядом исследователей экспериментально доказано, что введение огнеупорных силикатных [414] и алюмосиликатных частиц и волокон [195, 398, 415] в состав вяжущей системы способствует увеличению термостойкости получаемого геополимерного продукта.

Однако, несмотря на значительный объем результатов, относительно поведения геополимеров под действием высоких температур, вопросы структуро- и фазообразования, структурных и фазовых трансформаций, а также кинетики изменения эксплуатационных свойств изучены недостаточно глубоко.

В связи с этим на данном этапе исследований, с целью расширения области применения геополимерных вяжущих, в качестве композитов, устойчивых к воздействию высоких температур, была изучена кинетика фазовых и структурных трансформаций в немодифицированных геополимерных системах на основе некоторых из исследуемых в диссертации низкокальциевых зол-уноса с различной реакционной способностью: Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС и Lafarge и их взаимосвязь с характером изменения физико-механических характеристик в температурном диапазоне 100–800 ºС (глава 4.4.1.). Также рассмотрено влияние содержания минеральных модификаторов в составе модифицированного геополимерного вяжущего на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС, как системы с минимальной прочностью каркаса среди исследуемых (глава 4.2, таблица 4.5) на ее физико-механические свойства в условиях повышенных температур (глава 4.4.2).

Теплофизические особенности геополимерного камня на основе немодифицированных вяжущих[2]

Изучение кинетики фазовых трансформаций в исследуемых немодифицированных геополимерных системах в интервале изменения температуры от 25 до 800 ºС осуществлялось с помощью ТГ–ДТА анализа на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия).

[2] Экспериментально-аналитические результаты данного исследования отражены в работе: *Kozhukhova, N.I.* The Correlation of Temperature-Mineral Phase Transformation as a Controlling Factor of Thermal and Mechanical Performance of Fly Ash-Based Alkali-Activated Binders / N.I. Kozhukhova, M.I. Kozhukhova, I.V. Zhernovskaya, V.V. Promakhov // Materials. – 2020. Vol. 13. – 5181. – DOI:10.3390/ma13225181.

Для оценки кинетики фазового превращения в геополимерных системах полученные образцы подвергали термическому воздействию в диапазоне 100–800 °С с контрольными точками при температурах 100, 200, 400, 600, 800 °С. Термическое воздействие образцов осуществлялось в муфельной печи СНОЛ с нагревом и последующей изотермической выдержкой в течение 15 мин в каждой контрольной точке.

На первом этапе исследования для образцов была произведена визуальная оценка после термообработки экспериментальных геополимерных образцов-кубов на основе оптимальных составов из трех исследуемых зол, которая позволила отметить следующие наблюдения: для обожженного при 800 °С образца на основе наименее реакционно способной золы-уноса Новотроицкой ТЭС имеет место эффект термической усадки с заметным нарушением его геометрии в виде усадочных деформаций, а также повреждением целостности его поверхности в форме трещин. Наличие трещин на образце этого состава наблюдается уже после 100 °С-ной обработки, однако, при температурах выше 600 °С, деструктивный эффект наиболее сильно проявлен визуально. Одной из причин этого феномена может быть высокая концентрация несгоревшего углерода (п.п.п. ≈ 6 %, глава 3.1, таблица 3.1) в составе золы в процессе ее получения.

В то же время, для зол с более высокой реакционной способностью: Троицкой ГРЭС и Lafarge, наблюдается постепенная усадка примерно в равной степени для обоих составов по мере увеличения температуры воздействия. При этом, каких-либо заметных последствий трещинообразования на образцах на основе золы Lafarge не наблюдается, а для образцов на основе золы Троицкой ГРЭС встречаются незначительные трещины на поверхности кубов, термообработанных в диапазоне температур 400–800 °С (рисунок 4.28).

Кроме того, для трех исследуемых образцов геополимерных паст по мере повышения температуры воздействия наблюдается их постепенное изменение цвета: от светло-серого до светло-оранжевого – для образца на основе золы Новотроицкой ТЭС; от темно-серого до светло-красного – для образца на основе золы Троицкой ГРЭС; от серо-коричневого до оранжевого – для образца на основе золы Lafarge. Подобный разброс в цветовой гамме термически обработанных паст может быть связан с различной концентрацией оксидов железа в составе зол-уноса.

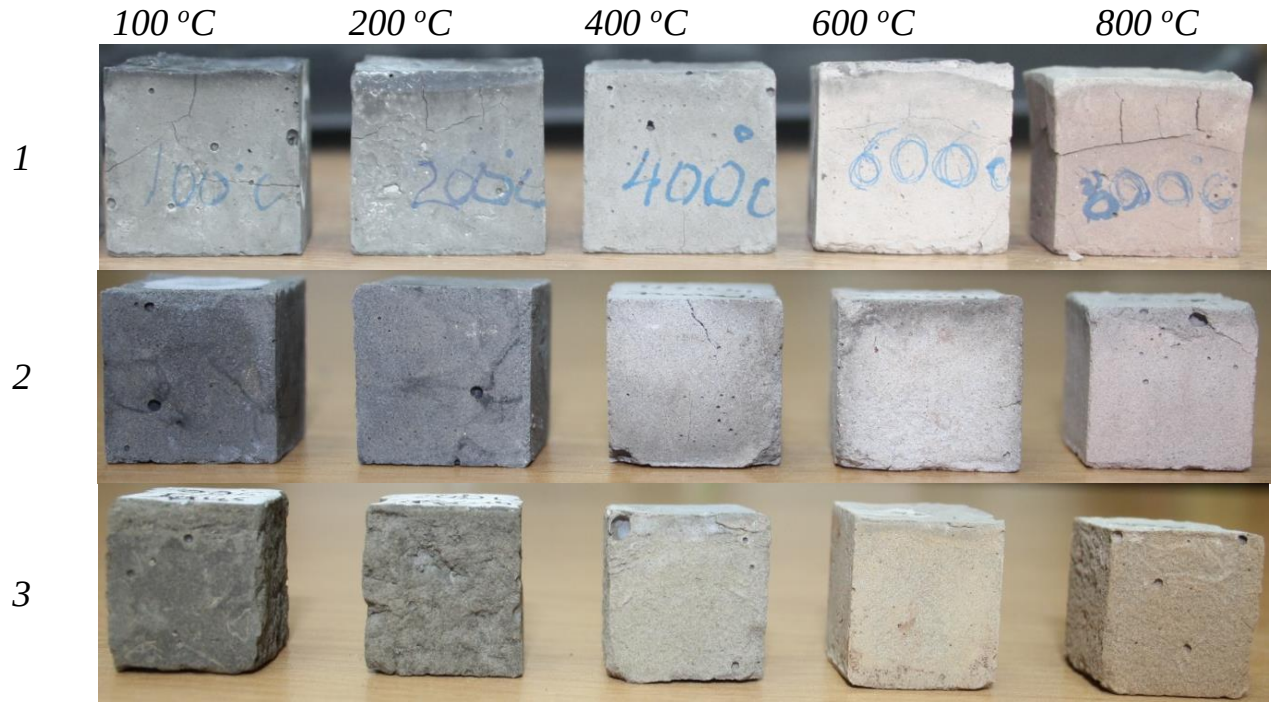


Рисунок 4.28 – Визуальная оценка экспериментальных геополимерных образцов, термообработанных в диапазоне температур 100–800 °С, на основе зол-уноса: *1* – Новотроицкой ТЭС; *2* – Троицкой ГРЭС; *3* – Lafarge

Следует отметить, что по внешнему виду контрольные образцы, не подвергавшиеся высокотемпературной обработке (25 °С), не отличаются от образцов после 100 °С-ной обработки, поэтому визуальной оценке (рисунок 4.28) контрольные кубы не подвергались.

Следующим этапом исследования было изучение кинетики изменения прочности при сжатии консолидированных геополимерных паст, термообработанных в интервале температур 100–800 °С (рисунок 4.29).

Анализ данных, приведённых на рисунке 4.29, позволяет отметить, что для образцов на золе Новотроицкой ТЭС при повышении температуры воздействия до 100 °С наблюдается упрочнение структуры геополимерного каркаса с повышением прочности в пределах 8,5 %. Однако, дальнейшее увеличение температуры приводит к постепенному снижению компрессионной прочности с резким падением этого показателя в диапазоне 600–800 °С: на 25 % – при 600 °С; на 86 % – при 800 °С по сравнению с контролем (25 °С). В подтверждение полученным закономерностям, аналогичные результаты отражены в ранее проведённых исследованиях по этой тематике [416].

Для композиции на основе золы Троицкой ГРЭС прирост компрессионной

прочности наблюдается в более широком температурном диапазоне: до 400 °С. При этом, максимальное упрочнение (при 400 °С) не превышает 11 %. Дальнейшее повышение температуры в диапазоне 400–800 °С способствует снижению прочности на сжатие, однако, весьма незначительно: в пределах 6 % по сравнению с контрольным образцом.

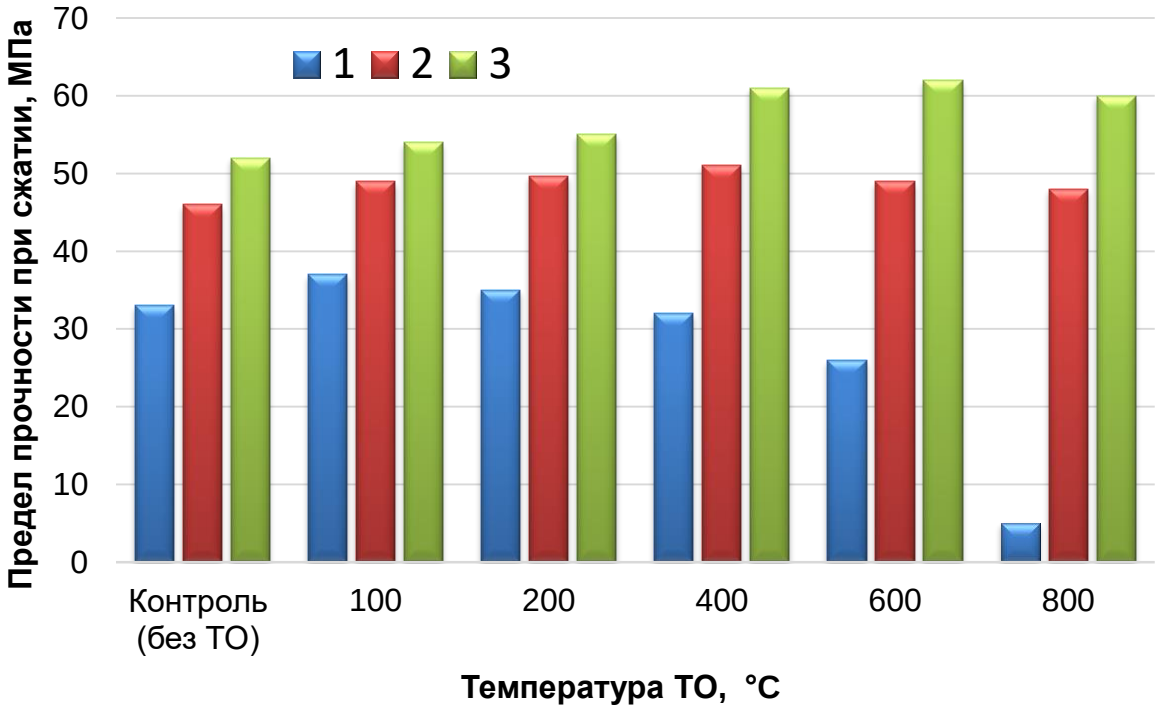


Рисунок 4.29 – Кинетика изменения предела прочности при сжатии геополимерных паст в диапазоне температур термического воздействия (ТО) 100 °С–800 °С на основе зол-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Троицкой ГРЭС; 3 – Lafarge

Для геополимерной композиции на основе золы Lafarge, температурный диапазон, в пределах которого наблюдается упрочнение геополимерного каркаса в большей степени (относительно двух первых композиций) смещен в сторону более высоких температур: до 600 °С. При этом, снижение показателя прочности для этой пасты, обожженной при 800 °С, не превышает 4 %.

В целом для образцов всех составов наблюдается тенденция к повышению прочности с повышением температуры и снижением этих показателей при температурах выше 600 °С.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов

по прочности можно проследить следующую закономерность: чем выше реакционная способность золы-уноса, тем при более высоких температурах синтезируемая геополимерная система демонстрирует упрочняющий эффект, а также сохраняет устойчивость прочностного каркаса.

Важно отметить, что эффект снижения прочностных показателей (рисунок 4.29) при повышенных температурах воздействия достаточно хорошо коррелирует с усадочными деформациями и образованием трещин, которые наблюдаются на поверхности экспериментальных образцов (см. рисунок 4.28).

Изучение структурно-фазовых изменений в геополимерных системах, проведенное на основании данных рентгенофазового анализа (рисунок 4.30), показало, что в условиях высокотемпературного воздействия для всех трех геополимерных композиций происходит кристаллизация аморфной щелочеалюмосиликатной субстанции в безводные каркасные Na-алюмосиликаты типа нефелина и (Ca-Na)-алюмосиликаты типа анортита и канкринита, что подтверждается присутствием этих фаз после 600 °С-обработки и увеличение их доли в составе кристаллических фаз после 800 °С-обработки. Однако, значительная доля рентгеноаморфной составляющей также имеет место быть, о чем свидетельствуют широкие области гало для трех вяжущих систем в изучаемом температурном диапазоне.

Для геополимерной композиции на основе золы Новотроицкой ТЭС, при 600 °С зафиксировано образование фазы нефелина (рисунок 4.30).

Дальнейший рост температуры до 800 °С инициирует процесс кристаллизации высокотемпературной фазы из низкотемпературных веществ, что подтверждается исчезновением пика троны (двуводного гидрокарбоната натрия ($Na_3(HCO_3)(CO_3)\cdot 2H_2O$) при 800 °С и одновременным увеличением фаз нефелина и анортита (рисунок 4.30, б). Любопытно отметить, что для этого состава наблюдается уширение области гало при повышении температуры обжига от 600 °С до 800 °С, что может свидетельствовать об интенсификации растворения исходных кристаллических алюмосиликатных структур в реакционной среде с образованием аморфной щелочеалюмосиликатной субстанции.

Микроструктурный анализ исследуемых геополимерных паст, реализованный посредством растровой электронной микроскопии (рисунок 4.31), для образцов до термической обработки (при 25 °С) подтвердил наличие очень небольшой доли аморфной щелочеалюмосиликатной субстанции и большого количества игольчатых

кристаллов гидрокарбоната натрия, который, вероятно, является продуктом реакции свободного (непрореагировавшего с золой) NaOH и атмосферного CO_2.

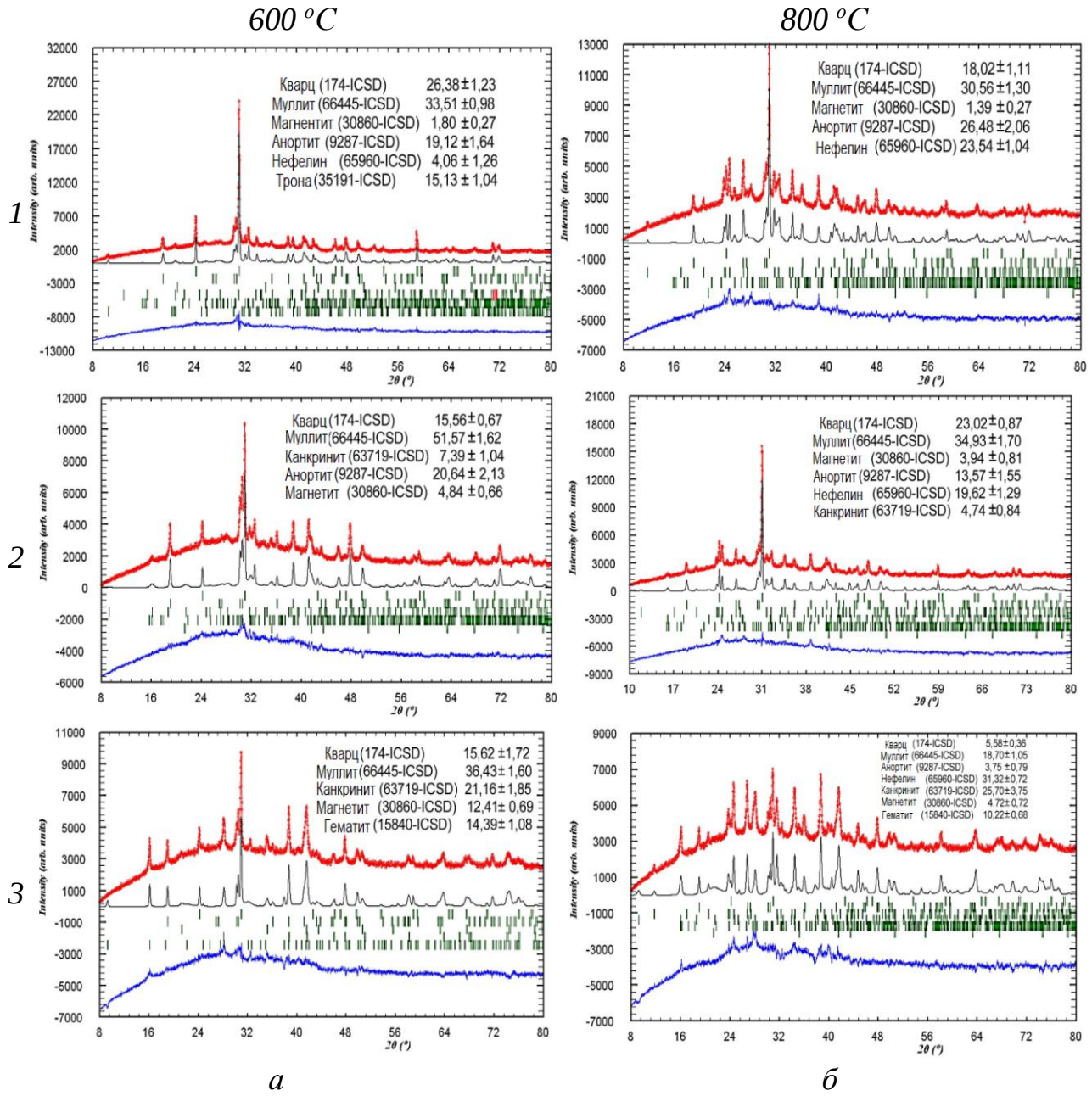


Рисунок 4.30 – Результаты количественного рентгеноструктурного анализа образцов, термообработанных при 600 °С (а) и 800 °С (б), на основе геополимерных паст на основе зол-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Троицкой ГРЭС; 3 – Lafarge

При этом, наибольший объем игольчатых образований гидрокарбоната натрия (троны) наблюдается в геополимерной матрице на основе наименее реакционно активной золы Новотроицкой ТЭС. Кроме того, для этой композиции харак-

терна рыхлая малосвязная структура по сравнению с композициями на основе Троицкой ГРЭС и Lafarge, что в полной мере согласуется с данными по прочности (см. рисунок 4.29).

Наиболее плотную морфологию каркаса и меньшее количество низкотемпературных игольчатых образований как до (25 ºС), так и после термической обработки (400 ºС и 800 ºС) демонстрирует геополимерная система на основе наиболее активной из рассматриваемых – золы Lafarge (рисунок 4.31, *композиция 3*).

В свою очередь, микроструктурные преобразования в условиях эволюции температурного воздействия для системы на основе средне активной золы Троицкой ГРЭС (рисунок 4.31, *композиция 2)* носят промежуточных характер, что является вполне логичным.

В целом, общий структурно-морфологический пейзаж исследуемых геополимерных систем может быть описан следующим образом: при повышении температуры термообработки характер микроструктуры композиций 1–3 преобразуется за счет уменьшения доли игольчатых образований и формирования аморфной монолитной субстанции.

Это, вероятно, ассоциировано с тем, что исследуемых паст повышение температуры способствует повышению растворимости алюмосиликатного компонента в щелочной среде, и, как следствие, образованию стекловидной фазы, обеспечивая более компактную структуру геополимерной матрицы.

Результаты исследований ТГ–ДТА трех рассматриваемых геополимерных смесей, изображенных на рисунке 4.32, продемонстрировали, что все ДТА-кривые имели ожидаемый первый эндотермический пик в диапазоне 100–120 ºС, ассоциированный с потерей химически несвязанной воды в геополимерной структуре. ТГ-кривая, описывающая поведение вяжущей системы на основе Новотроицкой ТЭС (*композиция 1*), демонстрирует наиболее заметную потерю массы в этом диапазоне температур, что указывает на большее количество свободной воды, имеющиеся в системе вещества, не участвовавшей в химических реакциях геополимеризации.

Следующая группа экзотермических пиков, расположенных в температурном диапазоне 450–550 ºС, также характерны для трех кривых и свидетельствуют об образовании фазы канкринита – для паст на основе зол Троицкой ГРЭС и Lafarge (рисунок 4.32, *композиции 2 и 3*), а также фазы анортита – для пасты на основе золы

Новотроицкой ТЭС (рисунок 4.32, *композиция 1*). Более выраженный пик в этом температурном интервале характерен для *композиции 2*.

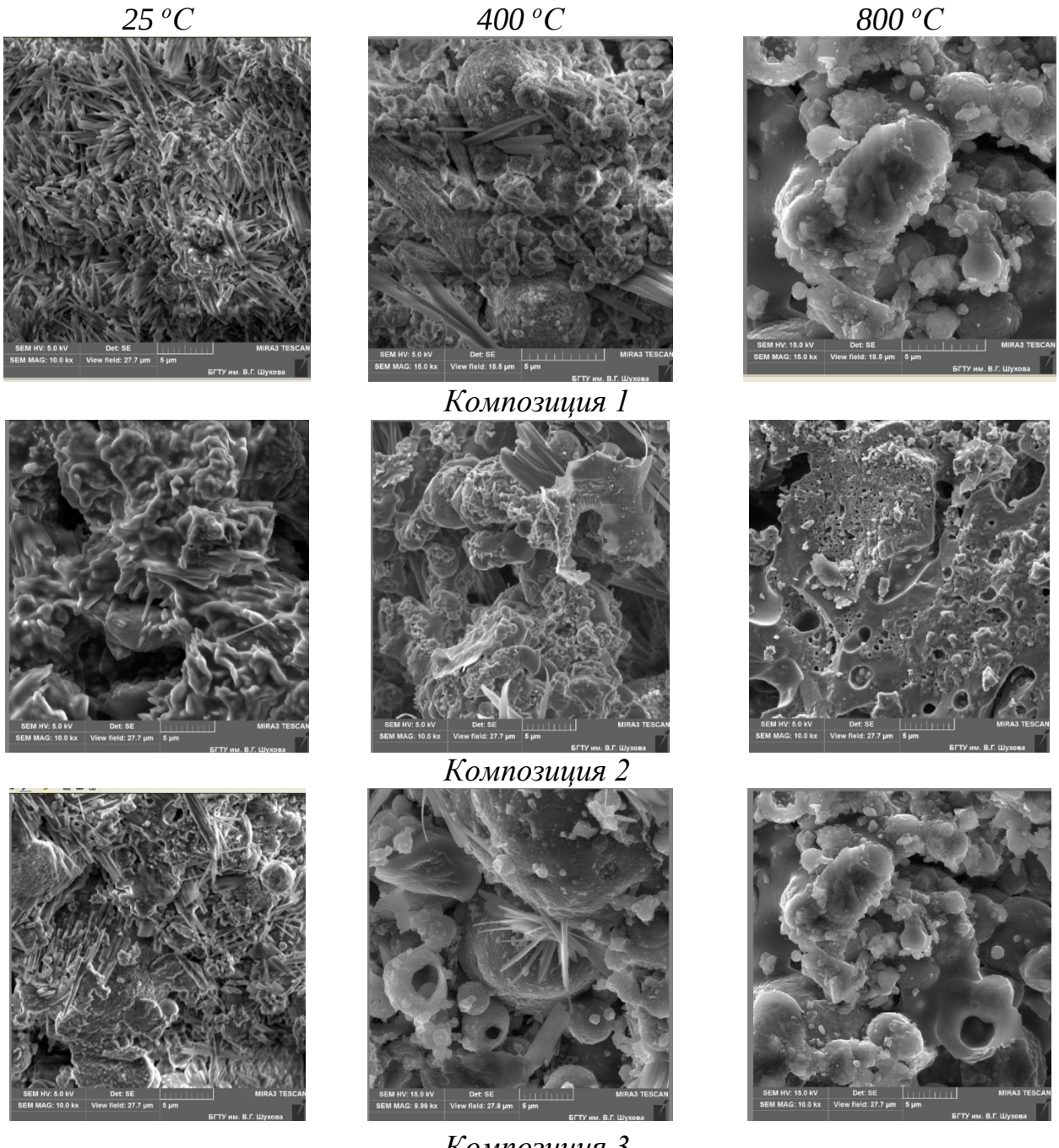


Рисунок 4.31 – Микроструктурные особенности геополимерных паст на основе зол-уноса: Новотроицкой ТЭС (*композиция 1*); 2 – Троицкой ГРЭС (*композиция 2*); Lafarge (*композиция 3*), при разных температурах термообработки

Третий экзотермический пик, расположенный в температурном интервале 700–780 °С, относится к образованию нефелиновой фазы для всех геополимерных

композиций, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (см. рисунок 4.30).

Таким образом, при попытке установления взаимосвязи между структурно-фазовыми трансформациями и прочностными характеристиками геополимерных паст в рассматриваемом диапазоне температур воздействия могут быть отмечены следующие наблюдения: образование трещин, наблюдаемое в образцах, может быть вызвано их термической усадкой, что является следствием фазовых трансформаций в виде перехода низкотемпературных фаз в высокотемпературные аналоги; а также в результате процессов распада органической компоненты (углерода), связанных с продолжающейся фазой трансформация:

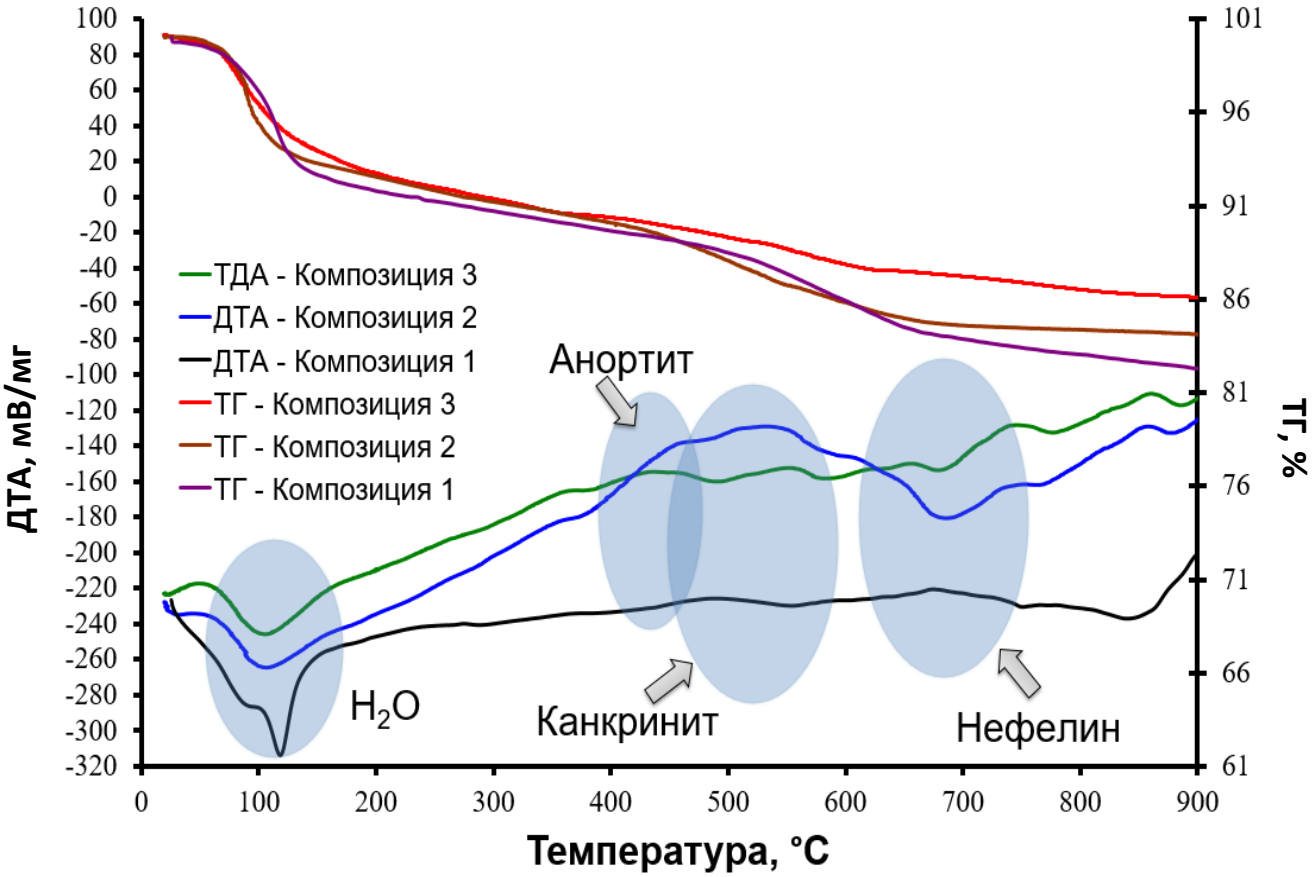


Рисунок 4.32 – ТГ-ДТА-анализ исследуемых геополимерных паст на основе зол-уноса: Новотроицкой ТЭС (*композиция 1*); Троицкой ГРЭС (*композиция 2*); Lafarge (*композиция 3*)

– наблюдаемое падение компрессионной прочности в случае *композиции 1* можно объяснить процессом дегидратации троны с последующим образованием кристаллов нефелина из муллита и кварца;

– потеря прочности до 5,8 % и 1,6 % в *композициях 2* и *3*, соответственно, в диапазоне температур 400–800 °С является результатом изменения объема, происходящего при превращении муллита и кварца в составе золы-уноса в кристаллические фазы анортита, канкринита и нефелина, что приводит к повышению внутреннего давления, оказывающего деструктивный эффект и, как следствие, приводящий к разрушению геополимерного каркаса.

Таким образом, полученные закономерности проведённого исследования свидетельствуют о том, что немодифицированных геополимерных системах на основе низкокальциевых зол-уноса воздействие высоких температур способствуют более активному растворению алюмосиликатных компонентов в щелочной среде, что обеспечивает повышение эффективности протекания геополимерного синтеза и, как результат, упрочнения геополимерного каркаса (в определенном температурном диапазоне для каждой системы).

Влияние модификации на теплофизические свойства геополимерного камня

Согласно результатам исследований, отраженным в главе 4.3, только добавка портландцемента способствует упрочнению каркаса геополимерного вяжущего и, как следствие, повышению его компрессионной прочности.

Однако, как отмечалось в главе 3.6, задачи использования модифицирующих компонентов в геополимерных системах многофункциональны, поскольку направлены на приобретение или улучшение в конечных геополимерных композитах не только прочностных, но и иных необходимых (в каждом конкретном случае) эксплуатационных свойств.

В связи с этим, в рамках данного этапа исследований было изучено влияние высокотемпературного воздействия на формирование некоторых физико-механических свойств[3] (предел прочности при сжатии, средняя плотность, водостойкость

[3] Результаты данных исследований опубликованы в работе: *Кожухова, Н.И.* Модификация низкоактивного алюмосиликатного сырья как способ повышения его качественных характеристик при синтезе геополимеров / Н.И. Кожухова, Д.Н. Данакин, М.И. Кожухова, В.В. Строкова, И.В. Жерновский, А.Ю. Тесля, Н.И. Алфимова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 5. – С. 131–139 DOI: 10.34031/article_5cd6df45c835e4.80839646; *Kozhukhova, N. I.* Effect of mixing procedure and chemical composition on physical and mechanical performance of geopolymers / N. I. Kozhukhova, A. Yu. Teslya, N. I. Alfimova, M. I. Kozhukhova // Materials Science Forum. – 2021. – Vol.

и водопоглащение), модифицированных геополимерных паст в зависимости от типа модификатора.

С целью реализации эксперимента были заформованы образцы модифицированных геополимерных паст разного компонентного состава:

1 – «зола-уноса – портландцемент – щелочь (NaOH) – вода» (З/П/Щ);

2 – «зола-уноса – каолин – щелочь (NaOH) – вода» (З/К/Щ);

3 – «зола-уноса – метакаолин – щелочь (NaOH) – вода» (З/М/Щ);

Для возможности проведения сравнительного анализа также были заформованы композиции вяжущих, состоящих только из минерального модификатора и водного раствора щелочи:

4 – «каолин – щелочь (NaOH) – вода» (К/Щ);

5 – «метакаолин – щелочь (NaOH) – вода» (М/Щ);

6 – «портландцемент – щелочь (NaOH) – вода» (П/Щ).

В качестве контрольного состава использовалась немодифицированная система:

7 – «зола-уноса – щелочь (NaOH) – вода» (З/Щ).

Разработанные составы модифицированных геополимерных паст были подвержены температурному воздействию в диапазоне температур 25–800 °С, как и в случае с немодифицированными аналогами (глава 4.4.1), с целью изучения характера изменения их физико-механических свойств.

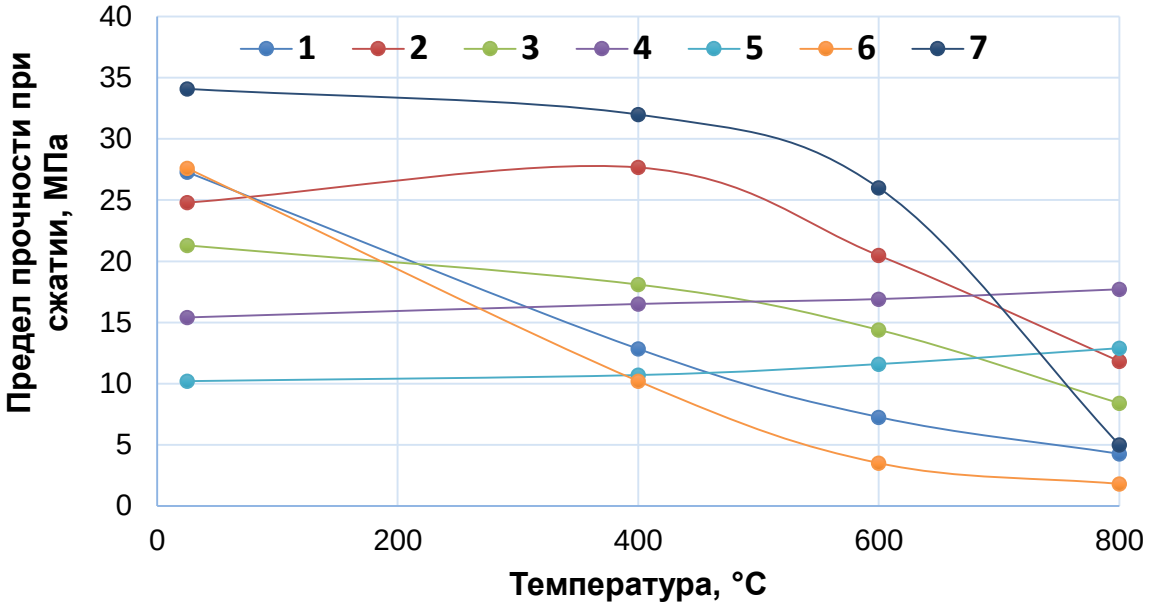
Согласно характеру изменения кривых прочности (рисунок 4.33, а), для *композиций 1* и *6*, содержащих в своем составе портландцемент, в результате высокотемпературного воздействия наблюдается резкое снижение прочностного показателя. Это может быть вызвано эффектом от разрушения гидроалюмосиликатных структур цементного камня, как правило, не устойчивых в условиях высокотемпературного воздействия. Причем, *композиция 1*, в котором значительную долю составляет зола-уноса (90 %), демонстрирует падение прочности только после 600 °С, в то время как для *композиции 6,* состоящей только из ПЦ в качестве вяжущего компонента, наблюдается резкое снижение прочности на сжатие более чем в 2 раза

1017. – P. 41–50; *Kozhukhova, N. I.* In-service performance of hybrid geopolymer binders based class F fly ash / N. I. Kozhukhova, A. Yu. Teslya, M. I. Kozhukhova, I. V. Zhernovsky, S. N. Yermak and Yu. N. Ogurtsova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 552. – 012035. DOI: 10.1088/1757-899X/552/1/012035.

уже после 400 °С, что сопровождается резким снижением плотности в этом температурном диапазоне (рисунок 4.33, б).

С учетом того, что показатели средней плотности и прочности на сжатие для контрольной *композиции 7* также имеют тенденцию к снижению, их комбинация в *композиции 1* обеспечивает минимальные показатели прочности среди модифицированных систем. Это подтверждают визуально наблюдаемые деструктивные процессы, отраженные на рисунке 4.34.

а



б

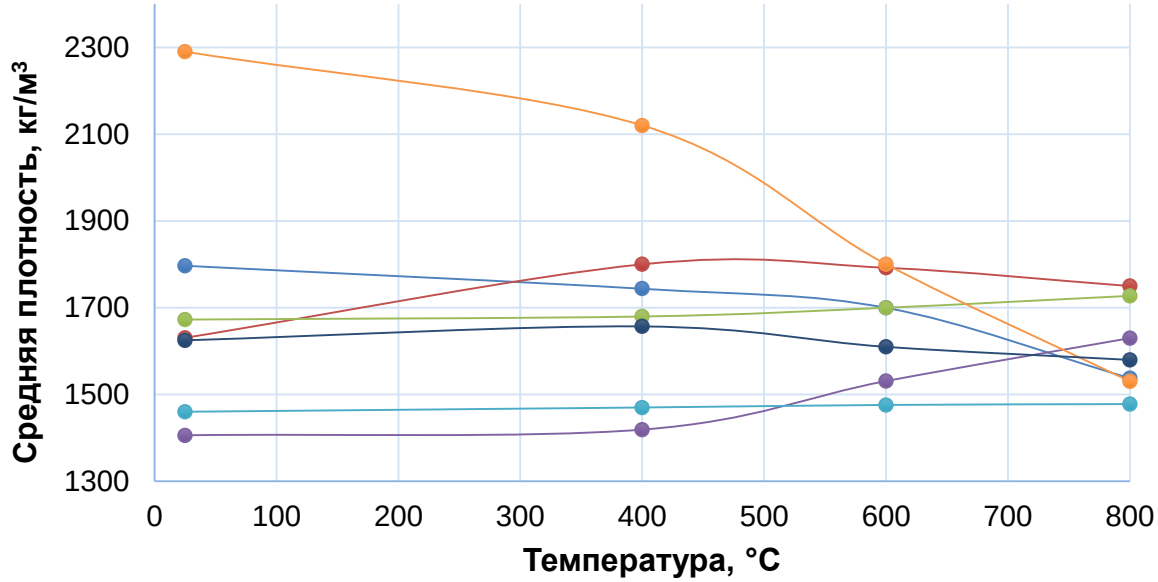
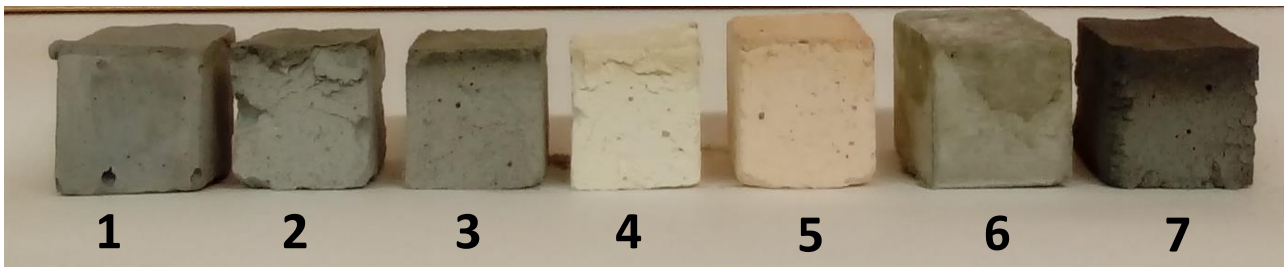


Рисунок 4.33 – Характер изменения предела прочности при сжатии (а) и средней плотности (б) геополимерных вяжущих в зависимости от состава и температуры воздействия:

1 – З/П/Щ; 2 – З/К/Щ; 3 – З/М/Щ; 4 – К/Щ; 5 – М/Щ; 6 – П/Щ; 7 – З/Щ

Для *композиций 4* и *5*, содержащих только каолин и метакаолин, соответственно, в качестве основного алюмосиликатного компонента, наблюдается обратный эффект: для *композиций 4* повышение температуры сопровождается постепенным ростом прочности и плотности с общим приростом значений на 15 % и 16 %, соответственно; для *композиций 5*, имеет место постепенное общее увеличение градиента прочности и плотности в диапазоне температур 25–800 °С на 26,5 % и 1,2 %, соответственно. Т.е., средняя плотность щелочеактивированного метакаолина с повышение температуры в рассматриваемом диапазоне практически не изменяется. Это подтверждают визуально наблюдаемые деструктивные процессы для образцов после 600 °С-ой обработки, отраженные на рисунке 4.34

до высокотемпературной обработки



после высокотемпературной обработки при 600 °С



Рисунок 4.34 – Внешний вид образцов модифицированных геополимерных вяжущих

В обоих случаях, вероятно, происходит одновременно два процесса: дегидроксилирование каолина и его взаимодействие с щелочным активатором по принципу геополимеризации. Таким образом, удаление воды из системы и образование новых щелочеалюмосиликатных продуктов вызывает повышение показателей плотности и прочности.

В случае *композиций 2* и *3*, в которых присутствует комбинация из модифицирующих компонентов каолина и метакаолина, соответственно, и золы-уноса, новообразующиеся продукты геополимеризации равномерно заполняют поры и пустоты, присутствующие в исходной золе-уноса, а также участвуют в построении

каркаса, что объясняет совокупный рост средней плотности, а также более сдержанное падение компрессионной прочности в этих пастах по сравнению с контролем (*композиция 7*).

Визуальная оценка термически обработанных экспериментальных составов (рисунок 4.34) показала, что *композиция 6*, состоящая только из портландцемента в качестве вяжущего компонента, претерпела значительную деструкцию в виде раскрытых трещин и увеличения габаритных размеров образца, что в полной мере согласуется с его данными по прочности и плотности.

Для установления влияния модифицирующего агента на устойчивость к воздействию высоких температур, для экспериментальных составов геополимерных вяжущих кроме прочностных характеристик также измеряли показатели водопоглощения и водостойкости до и после высокотемпературного воздействия. Водопоглощение определялось согласно ГОСТ 12730.3-78 [417] с использованием формулы (4.1):

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \qquad (4.1)$$

где m_1 – масса высушенного образца, г;

m_2 – масса водонасыщенного образца, г.

Водостойкость экспериментальных составов определялась по показателю коэффициента размягчения ($K_р$) по методике согласно [418] с использованием формулы (4.2):

$$K_р = \frac{R_{сж2}}{R_{сж1}}, \qquad (4.2)$$

где $R_{сж2}$ – предел прочности при сжатии материала в насыщенном водой состоянии, МПа;

$R_{сж1}$ – предел прочности при сжатии материала в сухом состоянии, МПа.

Анализ физико-механических характеристик исследуемых модифицированных геополимерных систем (таблица 4.12) позволил выявить следующее:

– композиции, содержащие цементную компоненту, после воздействия температуры (800 °С) демонстрируют повышение показателей водопоглащения: от 24 до 35 % – для *композиции 1* и от 5,7 до 35,6 % – для *композиции 6*; и повышение

водостойкости: от 0,66 до 0,74 – для *композиции 1*, но снижение этого показателя от 1,02 до 0,72 – для *композиции 6*;

– *композиции 2–5, 7*, не содержащие цемент в качестве модификатора, после обжига при 800 °С демонстрируют значительное повышение и водостойкости (до 80 %), несмотря на повышение показателей водопоглощения и повышение показателей компрессионной прочности от 13 до 26,5 % (только в случае *композиций 4* и *5*).

Таблица 4.12 – Свойства геополимерных вяжущих в зависимости от состава

№ состава (композиции*)	Предел прочности при сжатии, МПа		Средняя плотность, кг/м^3		Водопоглощение, %		Водостойкость	
	Параметры определения показателей**							
	1	2	1	2	1	2	1	2
1. (З/П/Щ)	27,3	4,2	1797	1538	24,0	35,0	0,66	0,74
2. (З/К/Щ)	24,8	11,8	1631	1750	27,0	34,0	0,49	0,60
3. (З/М/Щ)	21,3	8,4	1673	1727	36,0	41,0	0,00	0,34
4. (К/Щ)	15,4	17,7	1406	1630	37,0	30,6	0,82	0,92
5. (М/Щ)	10,2	12,9	1460	1478	50,	1,5	0,59	0,83
6. (П/Щ)	27,6	1,8	2290	1530	5,7	35,6	1,02	0,72
7. (З/Щ)	34,1	5,0	1625	1580	28,0	34,0	0,43	0,78

* Кодированное обозначение составов

** 1 – до высокотемпературной обработки;
2 – после высокотемпературной обработки при 800 °С

Обращают на себя внимание низкие показатели прочности для *композиции 3*, содержащей в своем составе модифицирующую добавку метакаолина. На основании литературных данных [419], геополимеры, полученные с использованием или на основе метакаолина, демонстрируют тенденцию резкого перехода структуры от аморфной к цеолитоподобной кристаллической в условиях температурного твердения. Этот эффект вызывает деструкцию щелочеалюмосиликатного геля, приводя к потере прочности композита.

Резюмируя анализ данных таблицы 4.12, следует отметить, что модификация рассматриваемой геополимерной системы на основе золы-уноса Новотроицкой

ТЭС минеральными компонентами, такими как цемент, каолин и метакаолин, способствует снижению прочности на сжатие для всех составов после температурной обработки, несмотря на некоторый упрочняющий эффект добавок каолина и метакаолина по сравнению с контрольным: 11,8 МПа и 8,4 МПа по сравнению 5 МПа, соответственно, но обеспечивает повышение показателя водостойкости. Высокотемпературная обработка геополимерного вяжущего, модифицированного цементом, негативно влияет на показатели прочности и водостойкость из-за деструктивных процессов в матрице вяжущего. Однако, для этой же композиции до температурной обработки, введение ПЦ способствует повышению водостойких характеристик ≈ на 7 % по сравнению с контролем.

Таким образом, геополимерные вяжущие системы, модифицированные цементом, не устойчивы в условиях повышенных температур, а системы, содержащие добавки каолина и метакаолина, хотя и не являются в полной мере термостойкими, но за счет собственного эффекта упрочнения этих компонентов, они позволяют повысить термостойкость рассматриваемой немодифицированной геополимерной системы на основе золы Новотроицкой ТЭС.

4.5 Реологические характеристики геополимерных вяжущих

В перечне важных характеристик вяжущих систем строительной направленности и, в частности, геополимеров, следует учитывать их реологические свойства, которые определяют специфику вязко-текучего поведения испытуемой пасты/смеси в различных условиях внешнего деформационно-разрушающего воздействия, что определяет их удобоукладываемость, формуемость и, как следствие, пригодность или эффективность применения при производстве строительных изделий или возведении сооружений. Равно, как и в случае с базовыми физико-механическими характеристиками (прочность, средняя плотность), логично предположить, что при формировании реотехнологических особенностей поведения геополимерных систем ключевую роль играют минерально-химические, структурно-морфологические и гранулометрические свойства основных алюмосиликатных прекурсоров и иных твердофазных компонентов в составе связующей матрицы; тип и концентрация щелочного активирующего агента, а также соотношение

компонентов в системах «алюмосиликатный материал – щелочной активатор – вода» или «алюмосиликатный материал – щелочной активатор – вода – дополнительный компонент», в случае содержания в геополимерной матрице иных составляющих элементов различного рода функциональной направленности: заполнители, инертные и реакционно активные наполнители, модифицирующие добавки различной природы и морфологии и др.

С целью оценки влияния некоторых из вышеперечисленных факторов было изучено реологическое поведение немодифицированных геополимерных вяжущих на основе исследуемых пяти зол-уноса (глава 4.5.1), а также реотехнологические особенности геополимерных паст, модифицированных различными минеральными компонентами (глава 4.5.2). Для обеспечения возможности осуществления сравнительного анализа получаемых результатов, геополимерные пасты были приготовлены с одинаковой подвижностью, определяемой расплывом конуса в пределах 130–150 мм, и затем подвергались реологическим испытаниям через 5 минут после гомогенного смешения сырьевых компонентов между собой.

Реологические характеристики экспериментальных геополимерных паст были изучены с использованием ротационного вискозиметра Reotest RN 4.1.

Особенности реологического поведения немодифицированных геополимерных вяжущих

Изучение реологических особенностей поведения немодифицированных геополимерных суспензий было основано на оценке влияния двух факторов:

– генетических характеристик зол-уноса: минерально-химических, структурно-морфологических и гранулометрических свойств за счет использования представителей зол от разных производителей, т.е. с разными месторождениями угольного сырья, а также технологиями получения и, как следствие, различными выше отмеченными генетически обусловленными параметрами;

– концентрации щелочного активатора в составе геополимерной суспензии.

Здесь важно отметить, что несмотря на наличие рациональных составов геополимерных вяжущих с фиксированной долей щелочного компонента, подобранных в главе 4.2 для проведения дальнейших исследований, заключения об их эффективности основаны только на показателях их прочности к сжимающим и

изгибающим нагрузкам. Однако, как уже было отмечено ранее, реологическое поведение геополимерных вяжущих также является весьма значимым параметром, определяющим потенциал их дальнейшего практического применения.

Реологическое поведение исследуемых немодифицированных геополимерных систем в этом исследовании представлено в виде графиков зависимости эффективной вязкости (η) от градиента скорости сдвига (ɛ́) (рисунки 4.35–4.38).

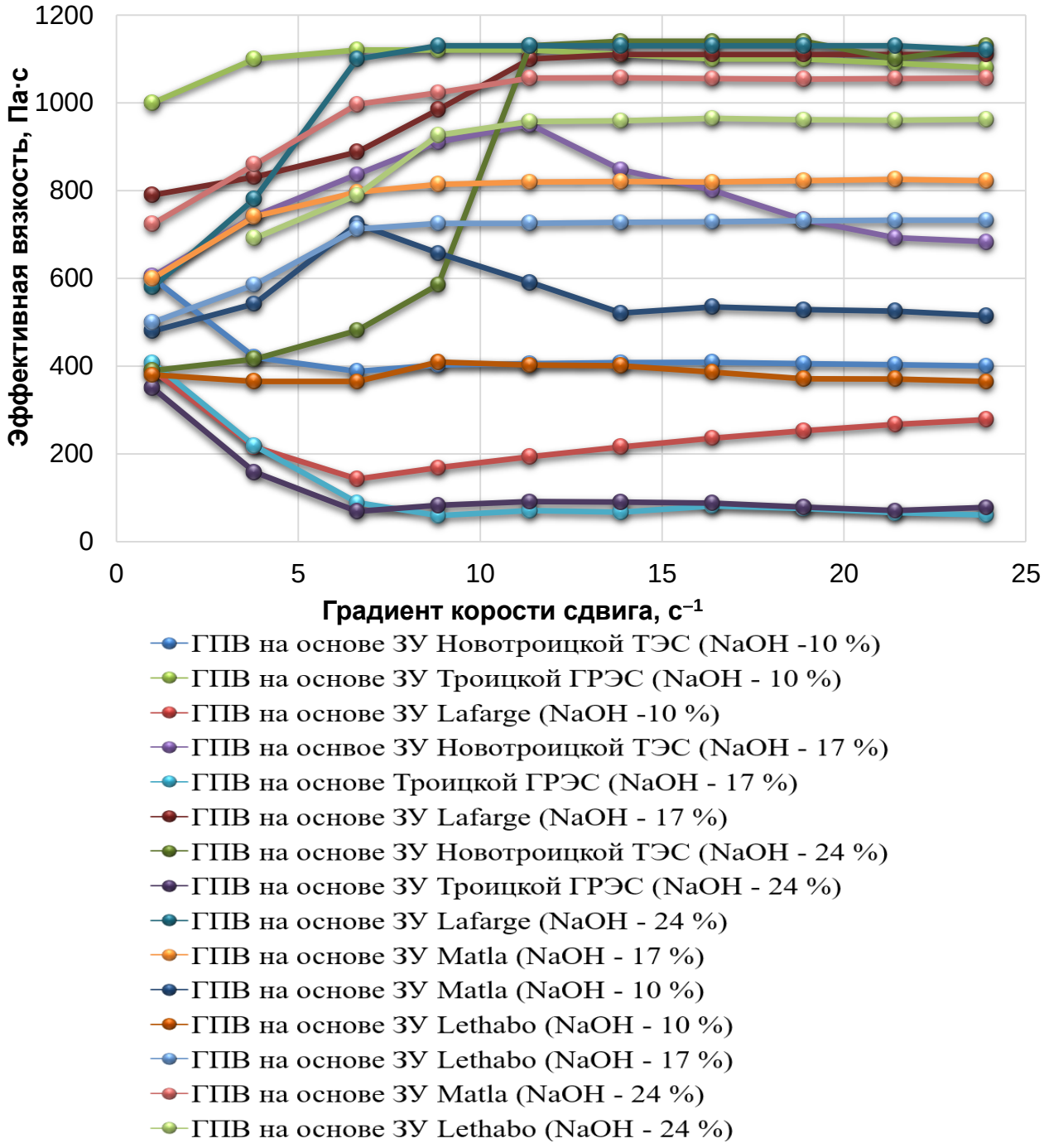


Рисунок 4.35 – Совокупность реологических кривых геополимерных паст (ГПВ) различного компонентного состава

В рамках всего эксперимента изучение реологических особенностей геополимерных паст осуществлялась в диапазоне градиента скоростей сдвига от 1 до 23 $с^{-1}$, поскольку при более высоких сдвиговых нагрузках реологические кривые выполаживаются, приобретают идентичный характер и, поэтому, не представляют научного интереса.

На рисунке 4.35 представлена совокупность кривых, описывающих реологическое поведение всех исследуемых геополимерных паст, при анализе которых можно заметить, что тип и количество щелочного компонента в составе геополимерной пасты в значительной степени влияют на характер течения вяжущей системы, а также кинетику его изменения в зависимости скорости сдвигающих нагрузок. Поведение всех рассмотренных геополимерных систем можно классифицировать как упруго вязко пластичное, а значения эффективной вязкости η по мере увеличения параметра $\acute{\varepsilon}$, колеблются в зависимости от структурно-морфологических и гранулометрических параметров твердофазной составляющей – золы-уноса в пределах 70–1140 Па·с.

Важно отметить, что значения нулевой эффективной вязкости η_0 (при значении параметра $\acute{\varepsilon} \approx 1$ $с^{-1}$), когда испытуемая вяжущая система находится в покое, для экспериментальных геополимерных паст колеблются в пределах 350 Па·с – для вяжущего на основе ЗУ Троицкой ГРЭС с максимальной концентрацией NaOH = 24 %; до 1000 Па·с – для вяжущего на основе ЗУ Троицкой ГРЭС, но с минимальным содержанием NaOH в рассматриваемом диапазоне – 10 %.

В свою очередь, оценка влияния концентрации щелочного активатора на вязко-пластичные параметры, характер течения и кинетику его изменения, в целом, в геополимерной пасте на основе каждой из зол-уноса в отдельности (рисунок 4.36) показала, что для вяжущих систем на основе всех рассматриваемых зол (кроме ЗУ Троицкой ГРЭС) повышение концентрации щелочи инициирует одновременно две закономерности: рост значений эффективной вязкости, а также трансформацию характера течения суспензий из тиксотропного (при NaOH = 10 %) до дилатантного (при NaOH = 17–24 %).

Причем, дилатантное поведение для этих систем в большей степени проявлен в пастах с максимальной концентрацией щелочи (рисунок 4.36, зеленая кривая).

Любопытно отметить, что для систем на основе зол Lethabo и Matla, кривые течения при малых концентрациях щелочи демонстрируют поведение классической ньютоновской жидкости и жидкости со смешанным дилатантно-тиксотропным течением, соответственно.

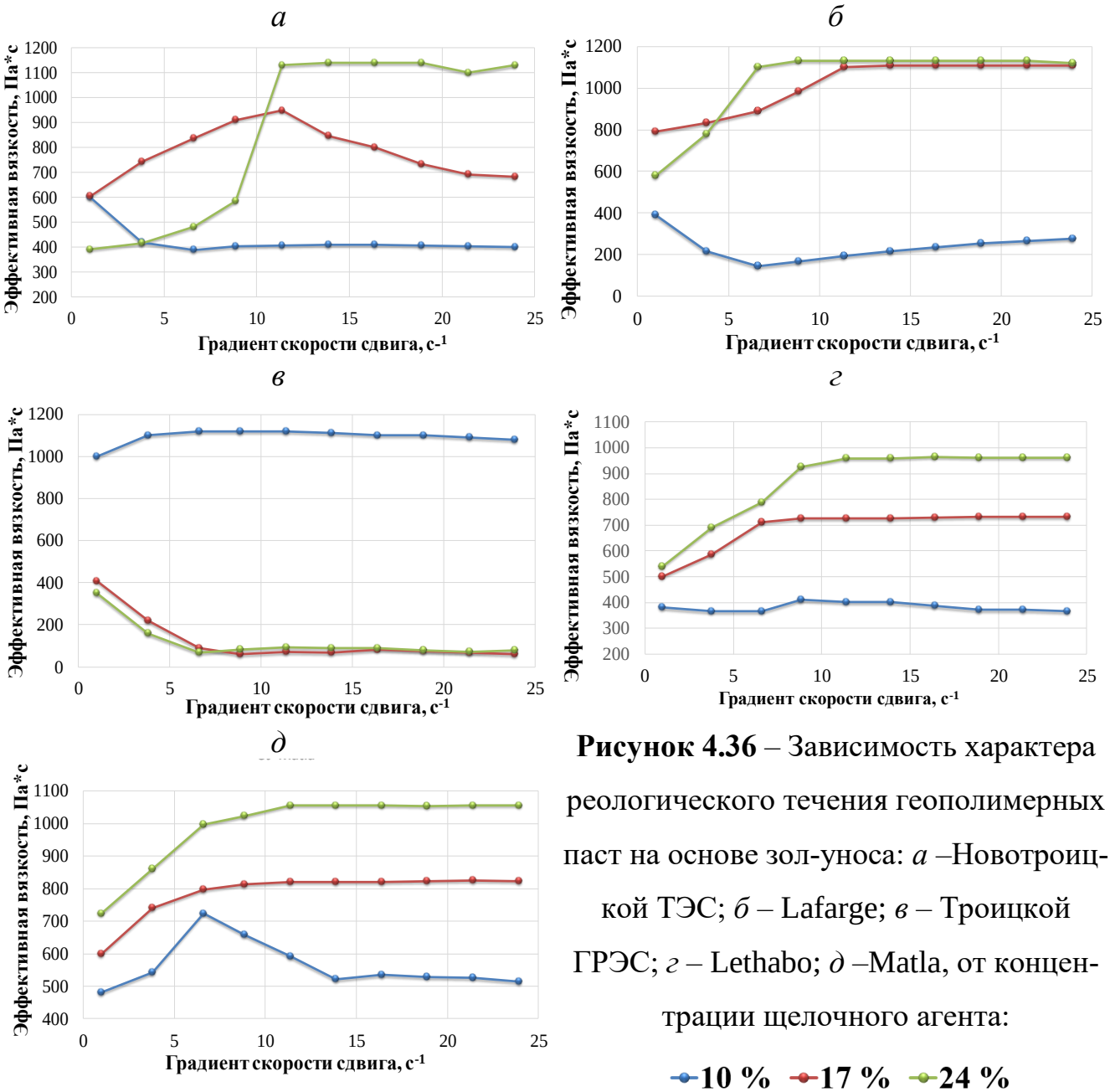


Рисунок 4.36 – Зависимость характера реологического течения геополимерных паст на основе зол-уноса: *а* –Новотроицкой ТЭС; *б* – Lafarge; *в* – Троицкой ГРЭС; *г* – Lethabo; *д* –Matla, от концентрации щелочного агента:

10 % **17 %** **24 %**

Абсолютно противоположный характер реологического поведения демонстрирует серия составов геополимерных паст на основе Троицкой ГРЭС. В этом случае, наоборот, при минимальном значении концентрации NaOH вяжущая система проявляет дилатантный характер течения (рисунок 4.36, в), который резко

сменяется тиксотропным при увеличении содержания NaOH до 17 % с одновременным резким падением показателей эффективной вязкости η_0 и η.

Подобный разброс по показателям эффективной вязкости, а также феномен различий в характере течения и его трансформаций при изменении компонентного состава (вида золы и доли щелочного компонента) в вяжущей системе, с большой долей вероятности, может быть обусловлен двумя основными характеристиками алюмосиликатного компонента – золы-уноса:

– структурными особенностями: морфология зерен (сферические и анизотропные; плотные, пористые, полые и т.д.) и их соотношение между собой, размер (дисперсность) и гранулометрическое распределение частиц;

– степенью реакционной способности в условиях активирующей высокощелочной среды.

Так, например, для геополимерных составов на основе зол Новотроицкой ТЭС и Lafarge, при минимальной концентрации щелочного активатора NaOH =10 %, (рисунок 4.36, а, б; рисунок 4.37, а) по мере увеличения градиента скорости отчетливо проявлено тиксотропное поведение. Уже при малых сдвиговых нагрузках ($\acute{\varepsilon}$ = 1–7 $с^{-1}$) имеют место структурные изменения, а именно, нарушаются слабые контакты взаимодействия между частицами суспензии, в результате чего становится более свободным и направленным их течение под воздействием приложенного сдвигового напряжения. При этом системы разжижаются в значительной степени: значения их эффективной вязкости в этом диапазоне скоростей снижаются на 33 % и 64 % для паст на основе зол Новотроицкой ТЭС и Lafarge, соответственно. Это объясняет снижение эффективной вязкости системы при повышении градиента скорости сдвига до полного разрушения первоначальной структуры, где система проявляет себя как Ньютоновская жидкость (при $\acute{\varepsilon}$ >7 $с^{-1}$). В свою очередь, следует отметить, что при повышении сдвиговой нагрузки свыше 7 $с^{-1}$ на геополимерную систему на основе золы Lafarge (рисунок 4.36, б) наблюдается незначительное повышение эффективной вязкости от 185 до 270 Па·с, что свидетельствует о проявлении системой дилатантных свойств.

В свою очередь, вяжущие системы на основе зол Lethabo и Matla (рисунок 4.36, г, д; рисунок 4.37, а) демонстрируют смешанный тип течения: дилатантно-тиксотропный. Это проявляется в постепенном повышении эффективной вязкости

при увеличении скоростей сдвига в диапазоне значений от 1 до 10 $с^{-1}$ на 7,6 % и 50,8 %, для систем на основе зол Lethabo и Matla, соответственно, с последующим снижением параметра η в обеих системах при повышении сдвиговых нагрузок более 10 $с^{-1}$. При этом, для пасты на основе золы Lethabo дилатантно-тиксотропное течение проявлено значительно меньше.

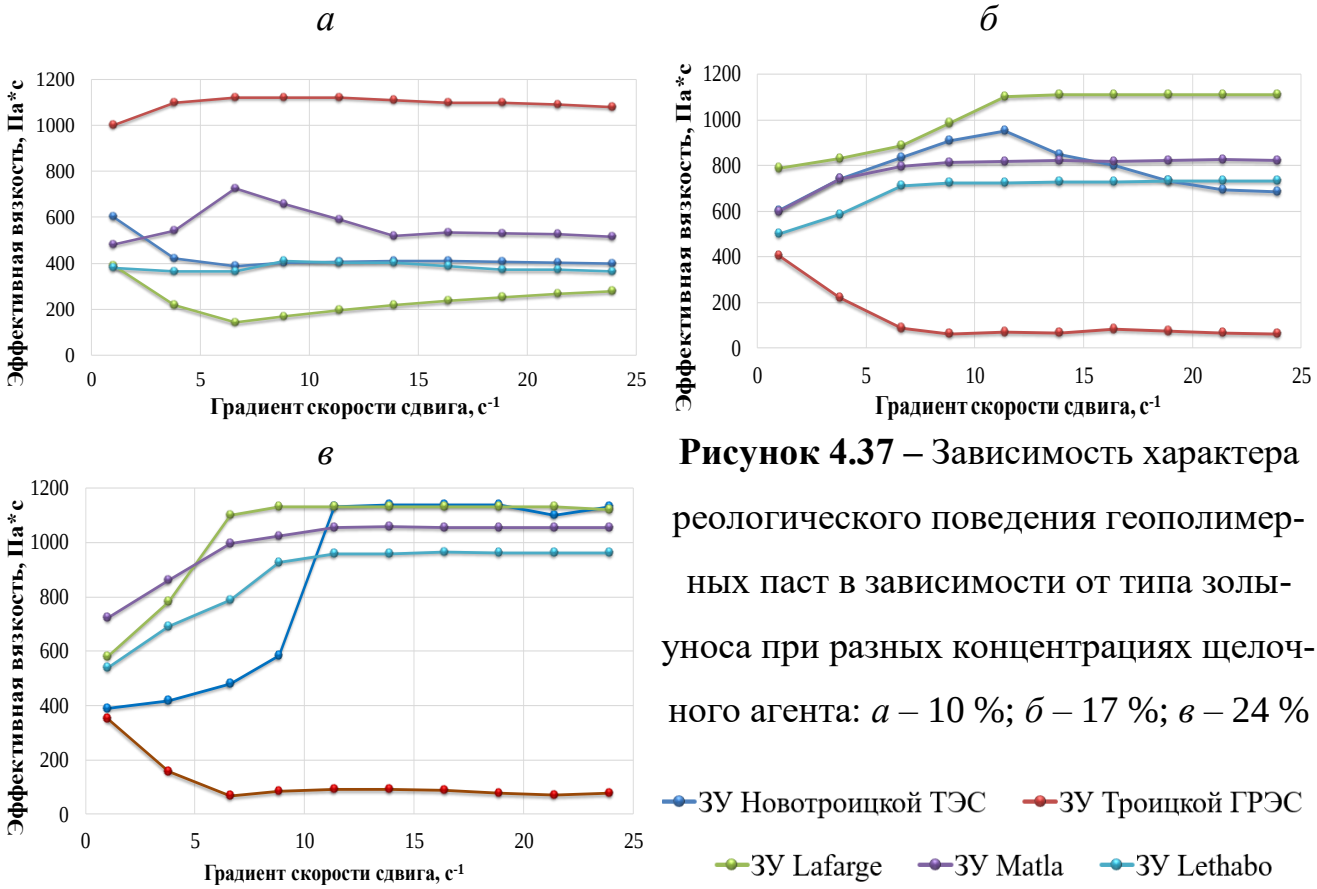


Рисунок 4.37 – Зависимость характера реологического поведения геополимерных паст в зависимости от типа золы-уноса при разных концентрациях щелочного агента: *а* – 10 %; *б* – 17 %; *в* – 24 %

При этом, важно отметить, что несмотря на существенные различия в поведении реологических кривых при малых значениях ἑ, на более высоких скоростях сдвига (ἑ > 12 $с^{-1}$) во всех рассматриваемых системах наблюдается выполаживание их кривых, что может являться следствием постепенного восстановления ранее разрушенных связей между частицами суспензий.

Оценивая влияние морфологических и гранулометрических особенностей на реотехнологические параметры геополимерных паст для вяжущих систем с минимальным содержанием NaOH=10 % (рисунок 4.37, а) по степени увеличения значения начальной эффективной вязкости, прослеживается следующий последовательный ряд: *ГПВ на основе ЗУ Lafarge (390 Па·с) → ГПВ на основе ЗУ Lethabo (380 Па·с) → ГПВ на основе ЗУ Matla (480 Па·с) → ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой*

ТЭС (600 Па·с) → ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС (1000 Па·с).

При условии, что минимальная концентрация щелочи вносит наименьший вклад (среди рассматриваемого диапазона концентраций), можно предположить, следующее: наличие / преобладание сферических частиц по сравнению с частицами анизотропной формы способствуют более свободному течению системы, обеспечивая так называемый «шарнирный» эффект; повышение дисперсности системы приводит к увеличению ее вязкости под действием сдвиговых нагрузок.

Показательно было бы отметить, что значения начальной эффективной вязкости для геополимерных паст на основе зол Lafarge, Lethabo, Matla и Новотроицкой ТЭС с минимальной концентрацией щелочи (рисунок 4.37, а) отличаются между собой незначительно и колеблются в пределах 380–600 Па·с. В то же время, аналогичное значение для пасты на основе золы Троицкой ГРЭС составляет 1000 Па·с. Сравнительный анализ удельных поверхностей рассматриваемых зол-уноса (см. таблицу 3.3, глава 3.1) и значений начальной эффективной вязкости паст на их основе позволил выявить прямую взаимосвязь этих параметров (рисунок 4.38).

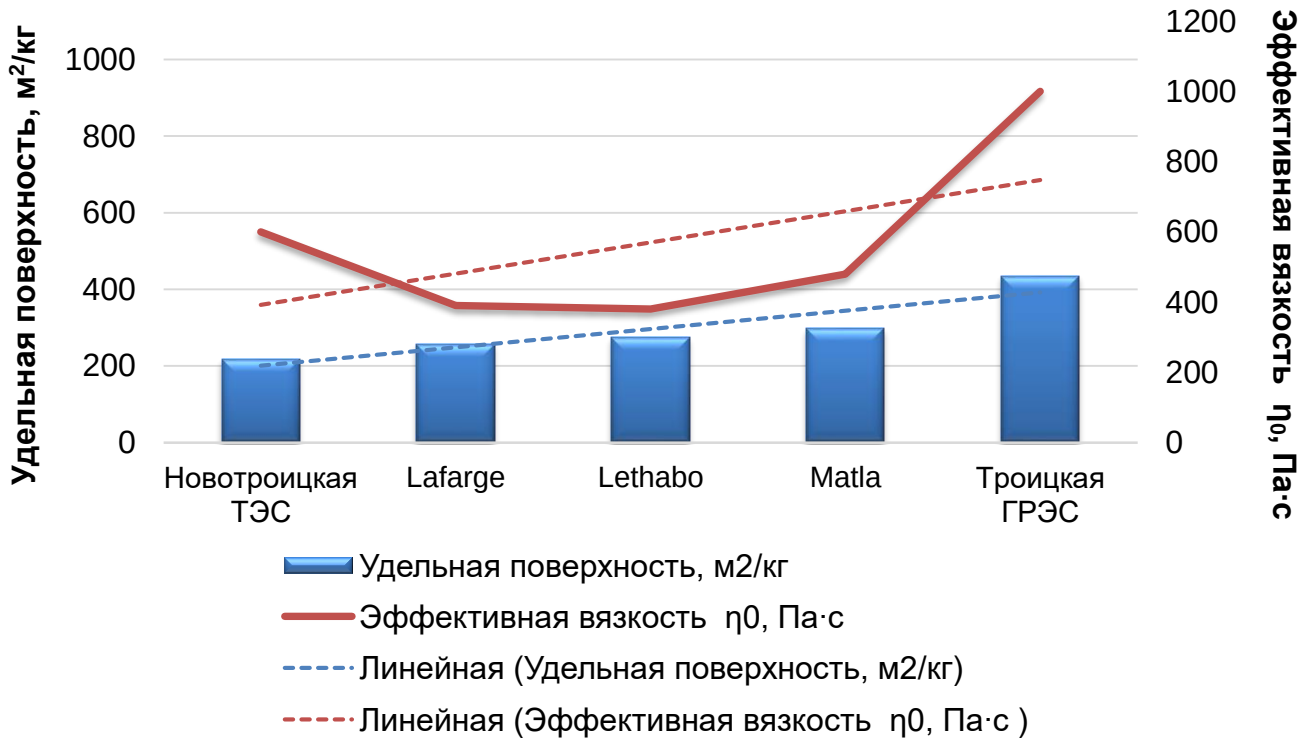


Рисунок 4.38 – Взаимосвязь между значениями удельной поверхности зол-уноса и показателями начальной эффективной вязкости геополимерных паст на их основе

Следует отметить, что из общей тенденции (рисунок 4.38) выбивается система на основе золы Новотроицкой ТЭС. Вероятно, это связано с тем, что в этой золе присутствует более высокое содержание анизотропных зольных частиц и крупных пористых конгломератов, которые при сопоставимой дисперсности зол между собой, способны в значительной степени препятствовать свободному «шарнирному» течению вяжущей суспензии.

При этом, сравнительный анализ гранулометрии рассматриваемых зол-уноса (рисунок 3.3, глава 3.1) и показателей эффективной вязкости паст на их основе позволяет отследить следующую закономерность, которая справедлива для всех пяти зол: увеличение полимодальности золы способствует формированию более компактной структуры паст, что обеспечивает им более высокие показатели вязкости.

При увеличении количества щелочного активатора в пределах 17–24 % (рисунок 4.36, рисунок 4.37), значения эффективной вязкости для суспензий на основе зол Lafarge, Matla и Lethabo возрастают в прямопропорциональной зависимости (чем выше концентрация щелочного компонента, тем выше показатели η). Для этих систем логично было бы предположить, что в силу наиболее высокой реакционной способности зол Lafarge, Matla и Lethabo, повышение щелочных катионов в геополимерной системе интенсифицирует в ней структурообразующие процессы, формируя бóльшее число межчастичных контактов в виде слабых Ван-дер-Ваальсовых сил, и препятствуя, таким образом, свободному течению системы. Так, результате имеет место увеличение эффективной вязкости геополимерных систем на основе этих зол в диапазоне скоростей сдвига ἑ от 9 до 13 $с^{-1}$.

С точки зрения характера течения геополимерные пасты на вышеупомянутых трех золах постепенно меняют свое поведение с вязко-пластичного на дилатантное.

Проявление дилатансии может быть связано с сильным взаимодействием частиц сферической формы в системе, что создает коагуляционные контакты и инициирует повышенную вязкость вяжущей суспензии и, таким образом, делает её устойчивой к деформации.

В то же время, повышение концентрации щелочи приводит к снижению начальной эффективной вязкости η_0 – в случае с суспензией на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС, а также к уменьшению показателя η во всем рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига – для суспензии на основе золы-уноса Троицкой ГРЭС.

Таким образом, для этих зол, кроме того, характеризующихся более низкой реакционной способностью, содержание щелочных катионов в составе геополимерных паст на их основе на ранней стадии твердения, вероятно, оказывают пластифицирующий эффект.

Как уже было отмечалось ранее, реологическое поведение паст основе золы Троицкой ГРЭС демонстрирует принципиально обратный характер течения по сравнению с остальными экспериментальными вяжущими системами (рисунок 4.36, в, рисунок 4.37). Так, в случае концентрации NaOH = 10 %, геополимерная суспензия, в целом, может быть описана как система вязкопластичного течения, где эффективная вязкость (η_0) при низких значениях $\acute{\varepsilon} \approx 1$ с$^{-1}$ демонстрирует показатели вязкости в пределах 1000 Па·с. Причем, повышение сдвиговых нагрузок до 23 с$^{-1}$ не оказывает существенного влияния на показатели вязкости (параметр η в диапазоне скоростей сдвига 1–5 с$^{-1}$ повышается до 1120 Па·с, т.е. на 12 % с последующим выполаживанием кривой). Подобное поведение реологической кривой может быть охарактеризовано как дилатантный характер течения с постепенным замещением псевдопластичным течением.

Постепенное увеличение концентрации NaOH до 17 %, затем до 24 % в составе геополимерной суспензии на основе золы Троицкой ГРЭС (рисунок 4.36, в; рисунок 4.38, б–в) инициирует формирование коагуляционной структуры в системе, что вызывает постепенное разрушение контактов и снижение эффективной вязкости в диапазоне скоростей сдвига от 3 до 7 с$^{-1}$. Дальнейшее увеличение параметра $\acute{\varepsilon}$ не оказывает значительного влияния на вязкость этих составов, и они остаются на низких уровнях, около 70–90 Па·с. В результате вяжущая система приобретает тиксотропный характер течения.

Таким образом, специфика реологических кривых геополимерных паст на основе золы Троицкой ГРЭС преимущественно вязкопластичного характера может быть ассоциирована с двумя первопричинами: наличием в составе золы тонкодисперсных частиц (судя по высокой удельной поверхности) анизотропной формы, а также ее сравнительно невысокая реакционная способность в высокощелочной среде.

Оценка реологического поведения вяжущих суспензий на основе зол-уноса Matla и Lethabo во всем диапазоне исследуемых концентраций щелочи позволила

установить, что рассматриваемые системы, в целом, характеризуются как дилатантно-структурированные, за исключением составов на основе золы Matla с 10 %-м содержанием NaOH (рисунок 4.37, г–д; рисунок 4.38).

Так, в случае минимальной концентрации щелочного активатора (10 %) при малых значениях параметра ἑ, колеблющихся в пределах 1–10 $с^{-1}$, имеет место постепенное повышение эффективной вязкости с последующей ее стабилизацией, проявляющейся в виде выполаживания кривых при скоростях сдвига более 10 $с^{-1}$. В этом диапазоне скоростей происходит повышение параметра η в среднем на 36,8 и 7,6 %, для суспензий на основе зол Matla и Lethabo, соответственно.

Увеличение концентрации содержания щелочи в составе рассматриваемых геополимерных паст до 17 % и 24 % способствует равномерному повышению параметра η во всем рассматриваемом диапазоне сдвиговых нагрузок (1 $с^{-1}$ > ἑ > 24 $с^{-1}$) на 10,6 % и 26,4 % – для пасты на основе золы Matla; и на 24 % и 39 % – для пасты на основе золы Lethabo.

Важно отметить, что при скоростях сдвига от 10 до 12 $с^{-1}$, для рассматриваемых геополимерных систем на основе зол Matla и Lethabo (по аналогии с остальными тремя исследуемыми пастами), независимо от содержания щелочного активатора, значение параметра η стабилизируется, и пасты проявляют себя как Ньютоновские жидкости.

С позиции морфологических особенностей этих паст, такой характер кривых течения можно ассоциировать с высокой концентрацией тонкодисперсной / рентгеноаморфной фазы в составе зол, а также преобладанием сферических частиц в широком размерном диапазоне. В свою очередь, увеличение Na-катионов инициирует повышение pH-показателя реакционной среды, что способствует росту числа контактных областей, интенсификации процесса структурообразования и, как следствие, образованию компактных высококонцентрированных суспензий, которые характеризуются более вязким течением.

Анализ кривых, отображенных на рисунках 4.36–4.38, наглядно показал, что критическим в рамках выбранных значений сдвиговых нагрузок, продемонстрировал себя диапазон скоростей в интервале 7–13 $с^{-1}$, в пределах которого для большинства реологических кривых наблюдаются участки перехода / изменения типа течения.

Поэтому именно в этом диапазоне скоростей сдвига был более подробно рассмотрен эффект увеличения концентрации щелочного агента NaOH на показатели η (их усредненное значение) исследуемых геополимерных паст (рисунок 4.39).

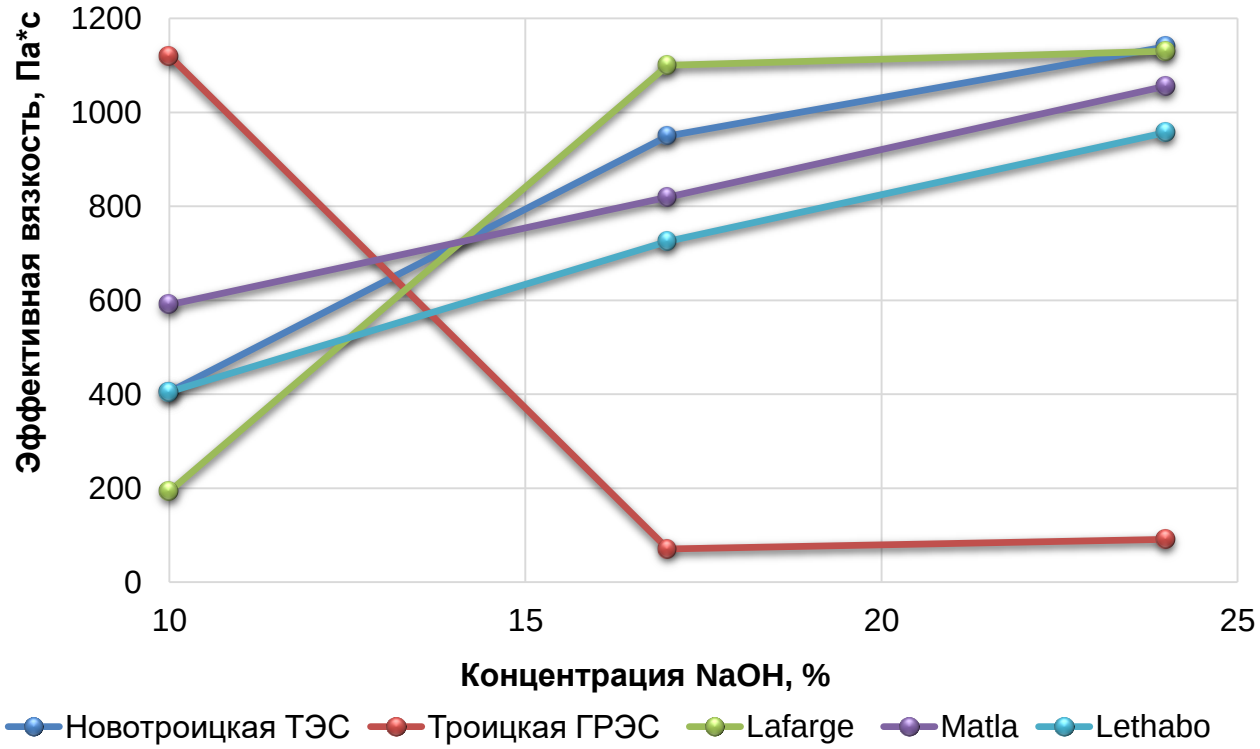


Рисунок 4.39 – Влияние концентрации щелочного агента NaOH на показатели эффективной вязкости геополимерной пасты на основе разных зол-уноса: Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge, Matla, Lethabo; в диапазоне значений градиента скорости сдвига 7–13 $с^{-1}$

Согласно полученной графической интерпретации зависимости, представленной на рисунке 4.39, прослеживается, что увеличение концентрации щелочного компонента в составе геополимерных паст инициирует повышение эффективной вязкости. Это может быть вызвано более интенсивным протеканием процессов структурообразования. Данное утверждение справедливо для суспензии на основе всех исследуемых зол кроме ЗУ Троицкой ГРЭС. Для этой системы наблюдается обратный эффект – снижение параметра η при увеличении содержания NaOH.

Наиболее высоким ростом параметра η характеризуется вяжущая система на основе золы Lafarge (рисунок 4.39, серая кривая), для которой градиент роста значения эффективной вязкости при увеличении концентрации щелочи от 10 % до 24 % достигает почти 4.8 раз: от 192 Па·с до 1130 Па·с. Минимальным увеличением

вязкости при аналогичных условиях характеризуется суспензия на основе золы Matla: от 590 Па·с до 1056 Па·с (≈ на 80 %). Сопоставимые между собой значения градиентов роста параметра η характерны для геополимерных паст на основе зол Троицкой ГРЭС и Lethabo: 180 % и 140 %, соответственно.

С другой стороны, в геополимерной суспензии на основе золы Троицкой ГРЭС повышение доли щелочного компонента в рассматриваемом диапазоне концентраций в составе вяжущей системы имеет место довольно резкий сброс эффективной вязкости: с 1120 Па·с – при концентрации NaOH = 10 %, до 92 Па·с – при концентрации NaOH = 24 %, т.е. градиент спада параметра η достигает 91 %.

Причем, превалирующая доля разжижающего эффекта, в целом, достигается в диапазоне концентраций щелочи 10–17 %. Увеличение концентрации NaOH до 24 % не оказывает какого-либо значимого влияния на разжижение вяжущей системы, что подтверждается практически горизонтальным участком реологической кривой. Подобный характер изменения эффективной вязкости при неизменном значении параметра ἑ позволяет отнести геополимерную суспензию на основе золы Троицкой ГРЭС к типичным тиксотропным (коагуляционным) дисперсным системам.

Логично предположить, что такая важная характеристика (с точки зрения практического применения) вяжущей суспензии / сырьевой смеси, как подвижность, в значительной степени зависит от содержания в ее составе воды. В связи с этим на следующем этапе исследований была произведена оценка совокупного влияния типа золы-уноса и концентрации щелочного активатора NaOH на водопотребность исследуемых геополимерных паст (рисунок 4.40). С целью возможности сравнения планируемых данных, при проведении эксперимента вода вводилась в количестве, обеспечиваемом экспериментальным составам равную подвижность в пределах 130–150 мм, которая определялась по показателю расплыва конуса.

Анализ полученной графической зависимости (рисунок 4.40) показал, что тип золы-уноса оказывает существенное влияние водопотребность геполимерного вяжущего. Так, по показателю водопотребности изучаемые пасты на разных золах можно расположить в следующей последовательности (по мере увеличения этого параметра): *ГПВ на основе ЗУ Lethabo → ГПВ на основе ЗУ Matla → ГПВ на основе ЗУ Lafarge → ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС → ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС*.

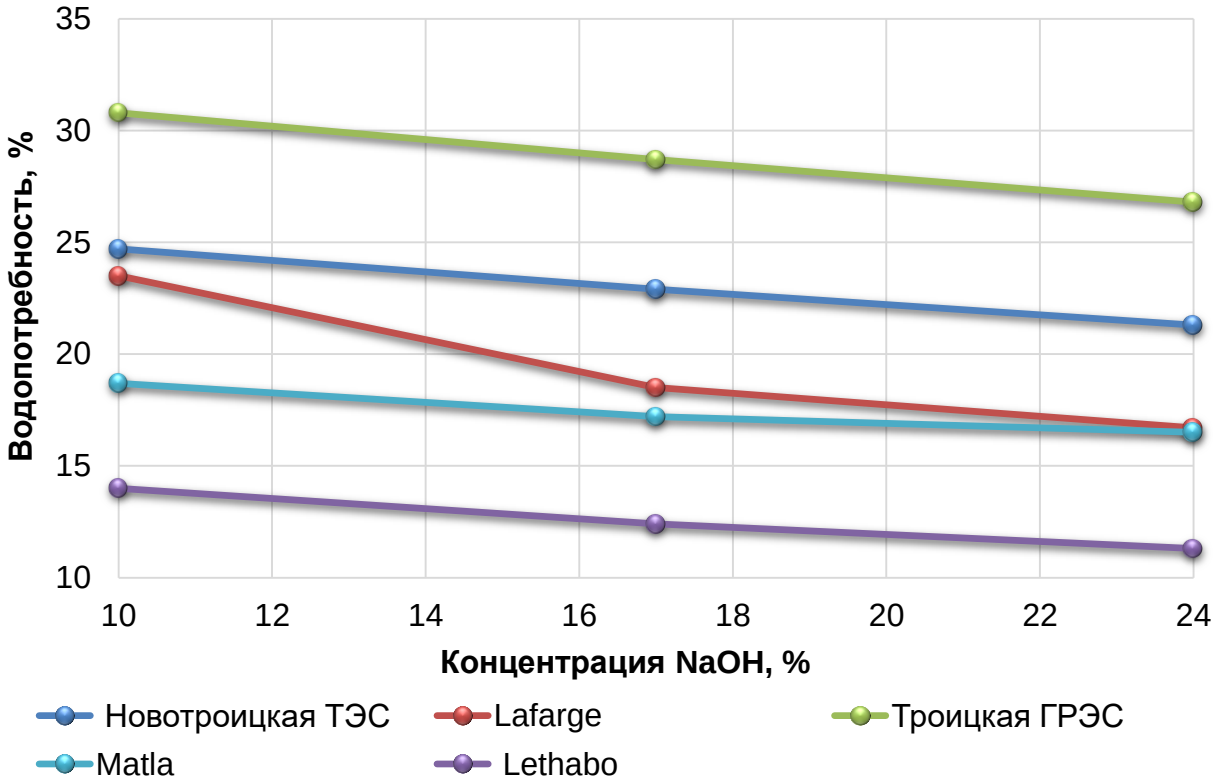


Рисунок 4.40 – Взаимосвязь между концентрацией щелочного активатора, типом золы-уноса и показателем водопотребности геополимерных паст

Кроме того, увеличение щелочного компонента в составе геополимерной пасты независимо от типа золы-уноса обеспечивает общую тенденцию к постепенному снижению необходимого количества воды для достижения заданной подвижности вяжущего, т.е. щелочной активатор NaOH оказывает пластифицирующий эффект в изучаемых геополимерных системах.

При этом важно отметить, что корреляция между удельной поверхностью зол-уноса и водопотребностью геополимерной паст на их основе практически не прослеживается (рисунок 4.41).

Поскольку одинаковая тенденция в значениях водопотребности геополимерных паст сохраняется во всем диапазоне концентраций щелочи (рисунок 4.40), для выявления корреляции в системе «удельная поверхность золы – водопотребность пасты», использовались геополимерные составы с содержанием NaOH=10 %.

Таким образом, ряд проведенных исследований, направленных на изучение реологических особенностей немодифицированных геополимерных суспензий на

основе зол-уноса разных производителей позволил установить следующие закономерности:

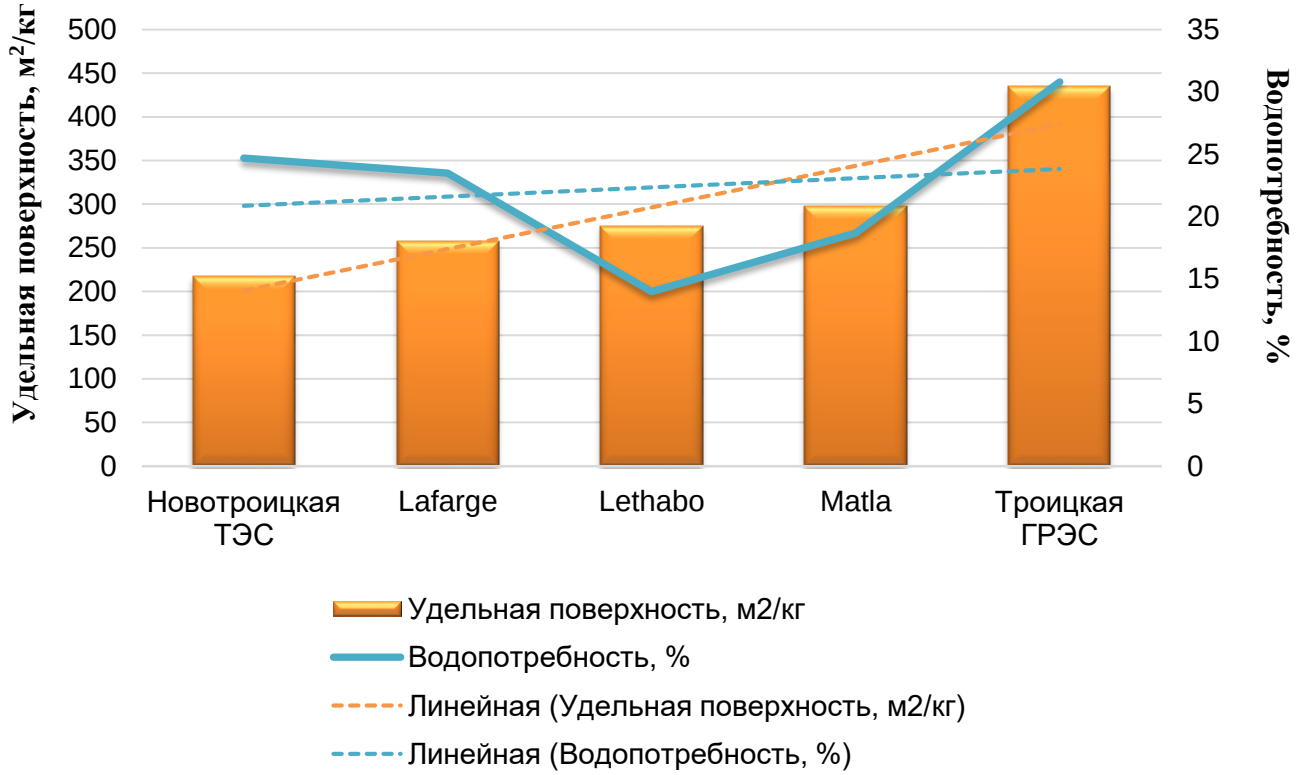


Рисунок 4.41 – Взаимосвязь между значениями удельной поверхности зол-уноса и показателями водопотребности геополимерных паст на их основе

– тип золы, а также ее дисперсные характеристики оказывают значительный, но разнонаправленный эффект на эффективную вязкость и характер реологического течения геополимерной суспензии;

– морфология частиц золы-уноса: преобладание сферических зерен обуславливает преимущественно дилатантные свойства и более высокие показатели эффективной вязкости (в случае высоких концентраций щелочи);

– гранулометрия зол-уноса: увеличение степени полимодальности / полидисперсности золы способствует формированию более плотной структуры вяжущей суспензии и, как следствие, повышению ее эффективной вязкости.

– концентрация щелочного активатора в значительной степени отражается на характере и интенсивности структурообразующих процессов, проявляющихся в типе течения суспензии и значении ее эффективной вязкости;

– щелочной компонент оказывает пластифицирующий эффект в геополимерной системе, способствуя снижению ее водопотребности при сохранении подвижности.

Таким образом, исследуемые немодифицированные геополимерные составы на основе зол-уноса в рассматриваемом диапазоне концентраций щелочного активатора по реологическим данным, пригодны для использования в технологических процессах при получении материалов и изделий с их применением.

Реологические свойства модифицированных геополимерных вяжущих

В главе 4.3 диссертации была рассмотрена возможность модификации минеральными компонентами геополимерного вяжущего на основе наименее реакционно способной золе-уноса в щелочной среде – ЗУ Новотроицкой ТЭС. Поэтому, на данном этапе исследований были изучены реологические особенности модифицированных геополимерных вяжущих на основе этой золы-уноса с использованием трех минеральных модификаторов: портландцемента, каолина и метакаолина.

Для проведения эксперимента были подготовлены составы вяжущих с оптимальным содержанием модифицирующего компонента, подобранного в главе 4.3. Подвижность смесей по расплыву конуса обеспечивалась одинаковой для всех экспериментальных составов и составила 130–150 мм, как и в случае с немодифицированными системами (глава 4.5.1).

Для обеспечения возможности оценки влияния добавок модификаторов в составе геополимерных паст, в качестве контрольного состава использовалась вяжущая суспензия «ЗУ Новотроицкой ТЭС – NaOH». Кроме того, при проведении исследования концентрация в количестве 10 % щелочного активатора была применена во всех экспериментальных вяжущих системах; содержание минерального компонента в составе модифицированных систем составило 17 % (максимальное значение в исследуемом диапазоне, таблица 4.4, глава 4.1.2) для возможности наиболее выраженного проявления его в рассматриваемой геополимерной матрице.

Полученные в результате эксперимента кривые, отражающие реологические особенности модифицированных геополимерных суспензий, представлены в координатах «эффективная вязкость (Па·с) – градиент скорости сдвига ($с^{-1}$)».

В рамках эксперимента был выбран диапазон скоростей сдвига $\acute{\epsilon}$ от 1–140 $с^{-1}$

с целью изучения поведения систем при различных динамических нагрузках (рисунок 4.42).

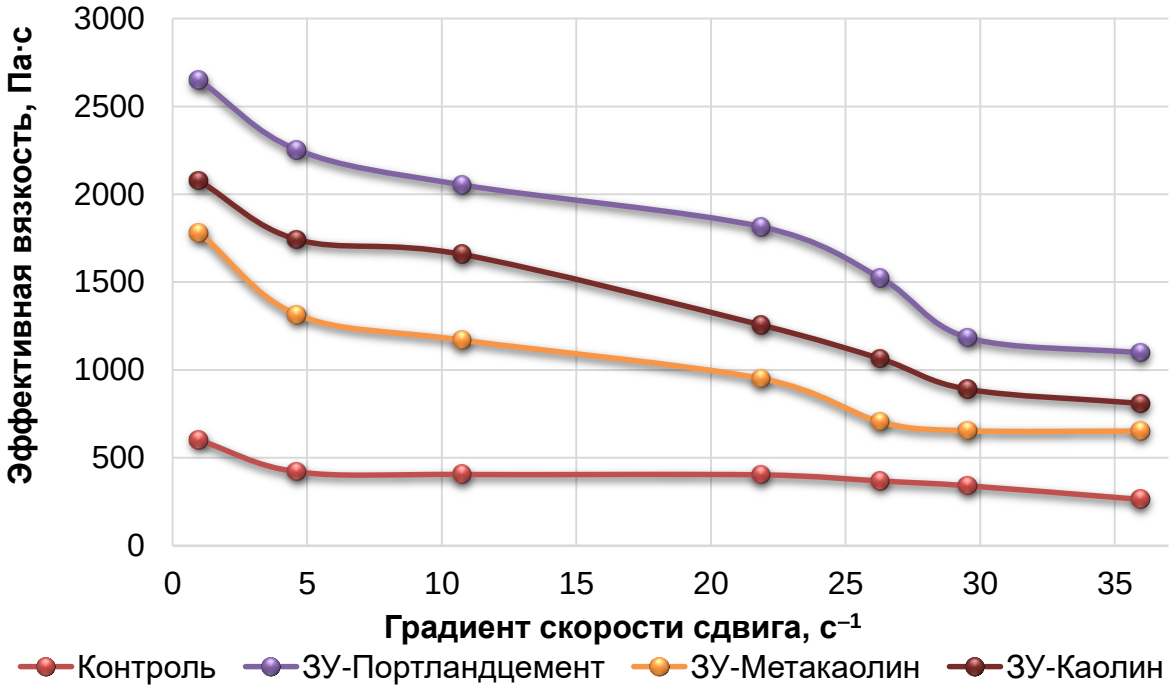


Рисунок 4.42 – Реологическое поведение геополимерных систем в зависимости от вида минерального модификатора

Однако, в результате оценки полученных графических зависимостей было выявлено, что при значениях параметра ἑ выше 35 $с^{-1}$ реологические кривые демонстрируют идентичный характер поведения: выполаживание, поэтому на рисунке 4.42 для более детального исследования представлены графические зависимости на участке скоростей в более узком диапазоне: от 1 до 35 $с^{-1}$.

Анализируя характер изменения реологических кривых следует отметить, что самым низким значением начальной эффективной вязкости (при минимальном значении градиента скорости – 1 $с^{-1}$, при которых целостность структуры системы практически не нарушена) характеризуется контрольный состав (немодифицрованный, на основе золы Новотроицкой ТЭС) – 600 Па·с. В свою очередь, составы, содержащие минеральные модификаторы, демонстрируют более высокие значения вязкости, которые можно расположить в следующей последовательности по мере увеличения этого параметра: *«ЗУ – метакаолин» → «ЗУ – каолин» → «ЗУ – портландцемент»* со значениями начальной эффективной вязкости *1780 Па·с → 2076*

Па·с → 2649 Па·с, соответственно. Таким образом, наибольшую вязкость приобретает вяжущая суспензия, модифицированная добавкой портландцемента, которая превышает контрольный состав более чем в 4 раза. При этом, важно отметить, что градиенты значений эффективной вязкости (расстояния между реологическими кривыми течения) для исследуемых суспензий сохраняются практически неизменными во всем рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига: от 1 до 35 $с^{-1}$.

Анализируя наблюдаемую тенденцию изменения показателя эффективной вязкости в зависимости от типа минерального модификатора, следует предположить, что подобное поведение может быть связано со скоростью структурообразования вяжущей системы. В этом аспекте наибольшее значение вязкости для портландцемент-содержащей геополимерной системы свидетельствует о более высокой реакционной способности этого минерального модификатора в щелочеалюмосиликатной матице геополимера и, как следствие, является причиной более ранних сроков структурирования и дальнейшей консолидации вяжущего. На основании этого следует предположить, что наиболее низкую реакционную способность в данной системе на ранних сроках твердения проявляет метакаолин, демонстрируя минимальную среди модифицированных паст начальную эффективную вязкость.

Однако, несмотря на столь широкий разброс диапазона значений эффективной вязкости, характер типа течения для всех четырех реологических кривых можно описать как тиксотропный, который по мере роста скорости сдвига характеризуется относительно резким снижением эффективной вязкости в интервале градиентов скорости сдвига 1–3 $с^{-1}$ (в большей степени для систем с использованием портландцемента и метакаолина; в меньшей степени – с использованием каолина, а также контрольного состава) с последующим плавным снижением параметра η (до $\acute{\epsilon} \approx 29$ $с^{-1}$) и его стабилизацией (выполаживание кривых) при более высоких сдвиговых нагрузках (до $\acute{\epsilon} \approx 35$ $с^{-1}$), приобретая характер течения Ньютоновских жидкостей.

В соответствии с данными таблиц 3.3 и 3.26, значения удельных поверхностей минеральных модификаторов значительно превосходят аналогичный показатель для золы Новотроицкой ТЭС: от 1,7 раз – в сравнении с портландцементом, до 13 раз – в сравнении с метакаолином. В связи с этим была предпринята попытка оценки влияния удельной поверхности модификатора на значения эффективной

вязкости модифицированных геополимерных паст (рисунок 4.43).

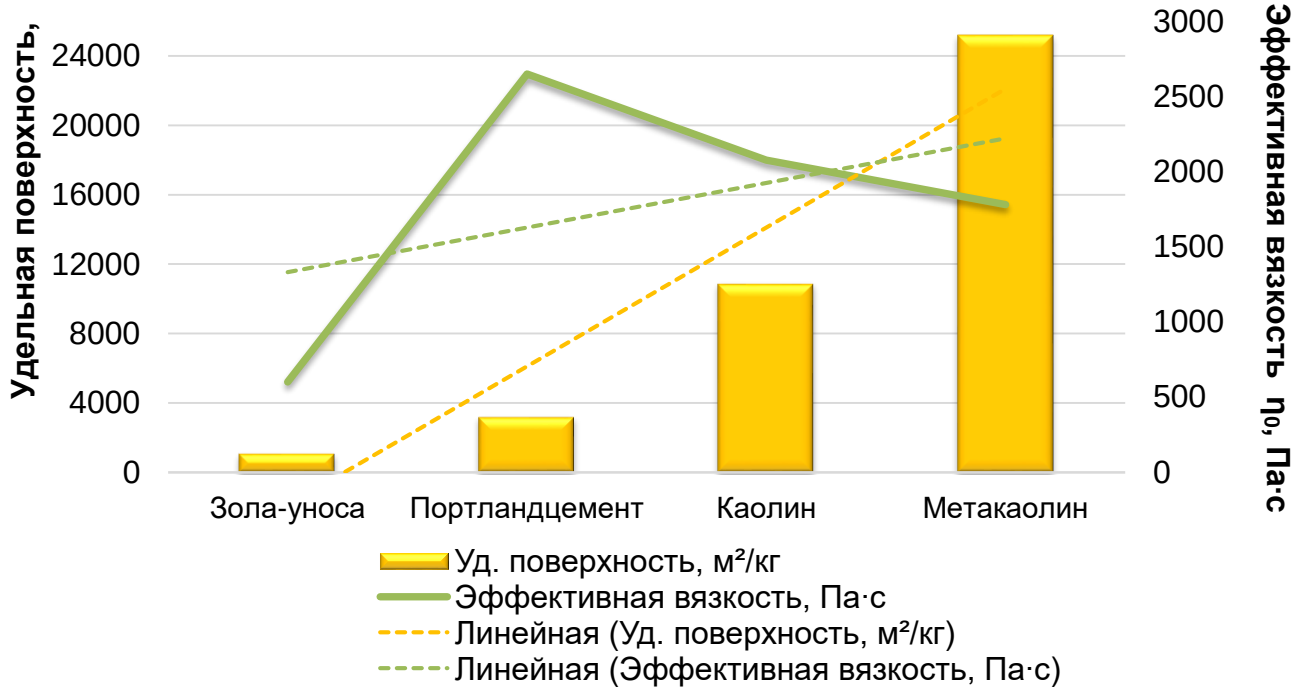


Рисунок 3.43 – Взаимосвязь удельной поверхности минерального модификатора и значения эффективной вязкости модифицированных геополимерных паст с их использованием

Поскольку в рамках исследования в качестве контрольного состава использовалась геополимерная паста на основе золы Новотроицкой ТЭС, отправной точкой по показателю удельной поверхности было взято значение для этой золы-уноса.

Результаты сравнительного анализа продемонстрировали отсутствие единой корреляционной зависимости между сравниваемыми параметрами. Вероятнее всего, более значимый эффект на показатель η, оказывает реакционная способность минерального модификатора в высокощелочной геополимерной среде.

В процессе обеспечения одинаковой подвижности у экспериментальных вяжущих систем был выявлен феномен различной водопотребности в зависимости от состава геополимерной вяжущей системы (рисунок 4.44).

Графическая зависимость позволила установить, что минимальной водопотребностью характеризуется контрольный состав (32 %). Наиболее высокую водопотребность, превышающую аналогичный показатель для контроля на 72 %, демонстрирует геополимерная суспензия, содержащая в своем составе

метакаолиновый модификатор (55 %). Проводя сравнительный анализ данных по удельной поверхности минерального модификатора и водопотребности вяжущего (рисунок 4.45), прослеживается прямая зависимость между этими параметрами: чем выше удельная поверхность модификатора, тем больше показатель водопотребности вяжущего.

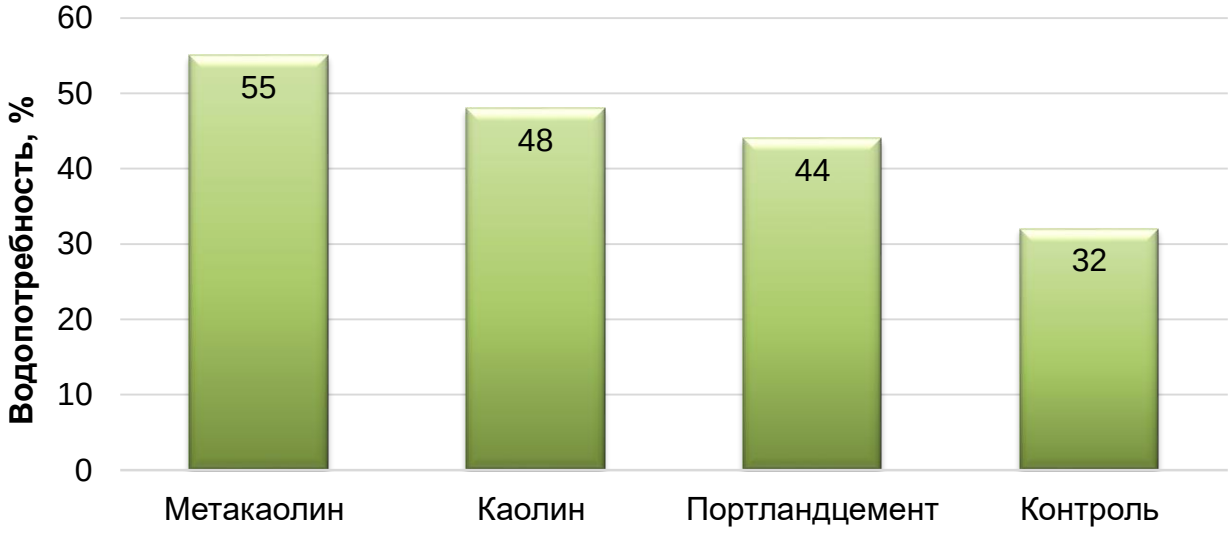


Рисунок 4.44 – Влияние типа минерального модификатора на водопотребность геополимерной вяжущей системы

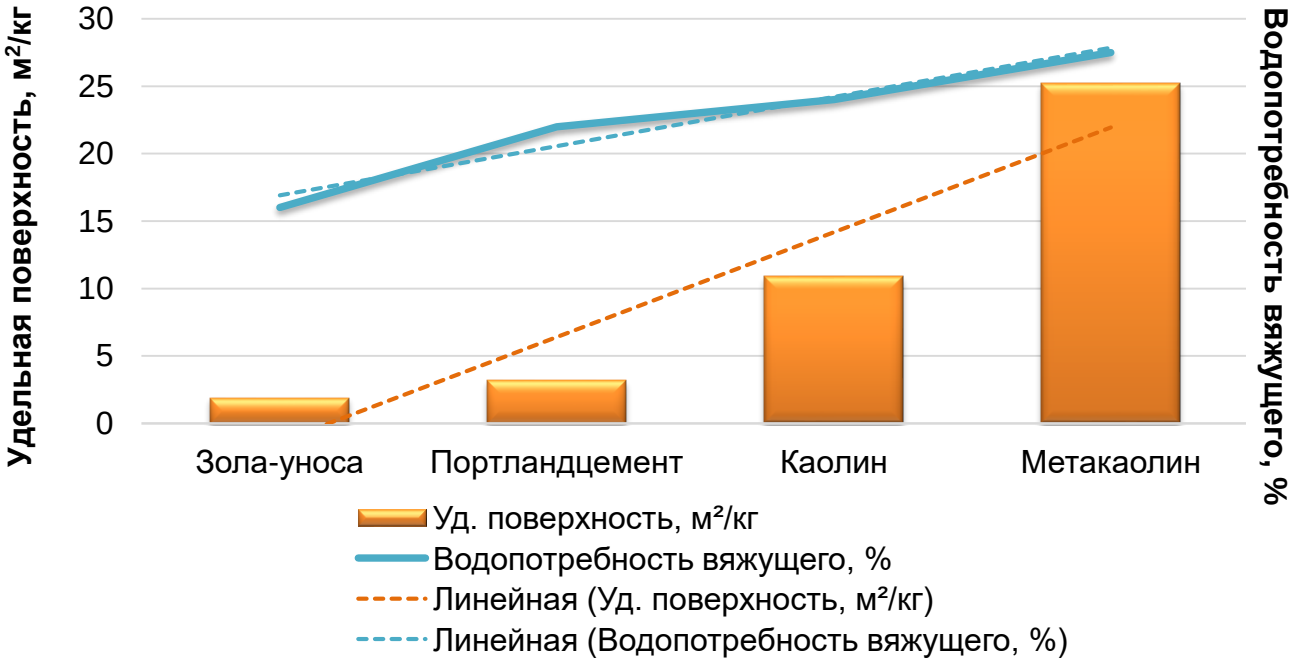


Рисунок 4.45 – Взаимосвязь удельной поверхности минерального модификатора и водопотребности геополимерного вяжущего с его использованием

Таким образом, анализ реологических характеристик модифицированных

геополимерных вяжущих в зависимости от состава показал, что при введении различных минеральных модификаторов начальная эффективная вязкость колеблется в широких пределах значений и снижается в следующей последовательности в зависимости от вида минерального компонента: *Портландцемент → Каолин → Метакаолин → Контроль*. Данная закономерность свидетельствует об активном влиянии минерального модификатора, в частности, его реакционной способности в условиях высокощелочного воздействия, на реологические особенности геополимерной вяжущей системы. С учетом полученных значений эффективной вязкости (от 1780 Па·с до 2649 Па·с) можно сделать заключение о технологической пригодности разрабатываемых модифицированных геополимерных вяжущих систем для производства на их основе материалов и изделий строительной направленности.

4.6 Микроструктурные особенности и фазовый состав геополимерного камня в зависимости от состава вяжущего

Разработка негидратационных типов вяжущих и, в частности, геополимеров, нацелена на создание материалов, которые могли бы заменить классический портландцементный аналог, обладая сопоставимыми прочностными и другими эксплуатационными характеристиками. Механизм структурообразования геополимеров приводит к формированию нетипичной по своему строению для традиционных гидравлических вяжущих «полимерной» матричной структуры. Так, формирование зоны контакта между цементирующей матрицей и зернами непрореагировавшего алюмосиликатного компонента, модифицирующих минеральных добавок, наполнителей, заполнителей имеет совершенно иной характер, в сравнении с традиционными вяжущими системами гидратационного типа твердения, а также материалами на их основе.

На данном этапе исследований были изучены особенности формирования микроструктур в системах «низкокальциевый алюмосиликат аморфной структуры – щелочной активатор» и «низкокальциевый алюмосиликат аморфной структуры – щелочной активатор – минеральный модификатор» в контексте причинно-следственных связей взаимодействия составляющих компонентов.

В качестве модельных систем были рассмотрены микроструктурные особенности разработанных в главе 4.2 немодифицированных геополимерных вяжущих, полученных на основе золоотходов различных тепловых электростанций, а также разработанных в главе 4.3 геополимерных систем, модифицированных минеральными компонентами разной природы.

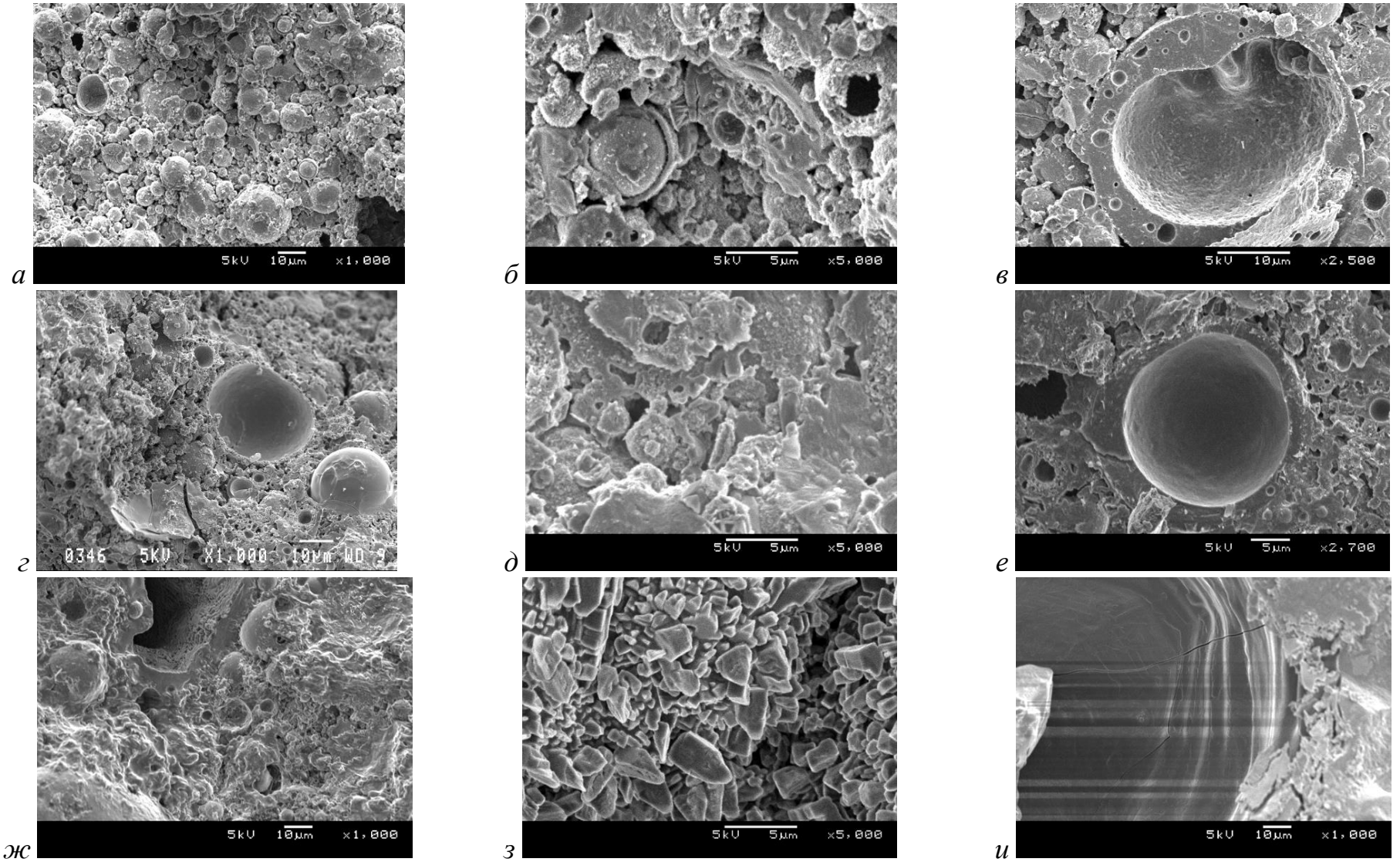
Микроструктура геополимерного камня на основе немодифицированных вяжущих

Как отражено в разделе экспериментальных исследований (см. главу 4.1), содержание щелочного компонента играет ключевую роль в процессах структурообразования и геополимеризации твердеющего вяжущего. Для оценки влияния концентрации щелочи на формирование микроструктурного рельефа было проведено сравнение образцов разработанных составов немодифицированного геополимерного вяжущего, содержащих различное количество щелочного компонента с использованием РЭМ-снимков (рисунок 4.46).

Образцы, приготовленные с различным содержанием щелочи в составе вяжущего, показали соответствующие особенности прочностных характеристик (таблица 4.5, глава 4.2), обусловленные ярко выраженными структурными отличиями в щелочеалюмосиликатной матрице. Как уже было упомянуто ранее на страницах данной работы, геополимерные образцы, содержащие щелочной активатор в количестве 17 %, демонстрируют оптимальные характеристики по прочности и средней плотности.

Изучение микроструктурных особенностей экспериментальных геополимерных паст дает возможность проследить за процессом геополимеризации, демонстрирующим образование «гелеобразных» конгломератных формирований камнеподобной полимерной структуры, и последующим ее уплотнением и монолитизацией (рисунок 4.46, г, д).

Этом структурообразующий процесс протекает за счет равномерного распределения и дальнейшего химического взаимодействия щелочи с дисперсной системой алюмосиликатной зольной фазы. В результате этого происходит полимеризация всей матрицы, где зона контакта между оболочкой зольных сфер и основной связующей щелочеалюмосмиликатной матрицей едва очерчена (рисунок 4.46, *г, е*).



а *б* *в* *г* *д* *е* *ж* *з* *и*

Рисунок 4.46 – Микроструктура консолидированной геополимерной пасты на основе золы Lethabo в возрасте 7 сут с концентрацией активатора NaOH: *а–в* – 10 %; *г–е* – 17 %; *ж–и* – 24 %

Высокие прочностные показатели геополимерного состава с выбранным как оптимальное содержанием щелочного компонента подтверждают эффективность полученного в результате стехиометрического соотношения компонентов на микроуровне за счет более полного протекания реакций геополимеризации, реализующихся в объёме вяжущей системы.

Согласно данным микроструктурного анализа рисунка 4.46, *а–в*, содержание щелочи в составах геополимерных паст в количестве 10 % не позволяет создать условия для ее полноценного химического взаимодействия с алюмосиликатным компонентом, о чем свидетельствуют наличие непрореагировавших микросфер зол-уноса. Другими словами, ввиду недостаточного количества щелочных катионов Na^+ не весь объем алюмосиликатного компонента способен вступить в химическую реакцию. Присутствие цельных микросфер в затвердевшей геополимерной системе, представленных на рисунке 4.46, *а*, *б*, подтверждают данное предположение. В этом случае, в результате наличия неполностью прореагировавших микросфер в объеме вяжущего, зона раздела между сферическими частицами и цементирующей матрицей четко прослеживается (рисунок 4.46, *в*) и, поэтому матричная структура геополимера формируется менее плотной, а прочностные показатели закономерно снижаются.

С другой стороны, избыточное количество щелочного компонента (24 %) приводит к частичному разуплотнению матричной структуры (рисунок 4.46, *ж*). Избыток активатора NaOH, вероятно, препятствует более интенсивному удалению влаги из твердеющего образца, что может быть обусловлено негативным воздействием на связывание образовавшихся мономерных и олигомерных единиц в структурный каркас полимера.

В свою очередь, микроструктура химически «неизъеденной» оболочки микросферы (рисунок 4.46, *и*) указывает на ограниченный доступ реакционного щелочного компонента в зону его химического взаимодействия с алюмосиликатным компонентом. В условиях, когда в системе вяжущего находится щелочи больше, чем требуется для реализации полноценных реакционных процессов геополимерного синтеза, в этом случае происходит карбонизация избытка натриевого щелочного компонента с образованием кристаллов солей типа натриевых карбонатов и гидрокарбонатов (рисунки 4.46, *з* и 4.47).

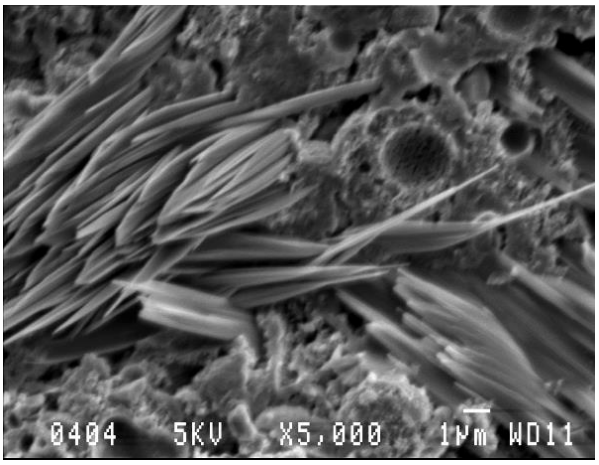


Рисунок 4.47 – Кристаллы натриевых карбонатов и гидрокарбонатов в структуре геополимерного вяжущего, твердеющего при 25 ºС

Учитывая особенности представленной микроструктуры геополимеров, можно предположить, что значительное снижение показателей прочности, а также пролонгированная динамика прироста прочностных показателей твердеющего геополимерного вяжущего при содержании NaOH=24 %, вследствие постоянного выкристаллизовывания щелочного компонента, оказывающего ингибирующий эффект на необходимые структурообразующие процессы, можно назвать результатом микроструктурных процессов на уровне элементарных частиц.

Исследование влияния температурной обработки свежеприготовленного геополимерного вяжущего на формирование его микроструктурного каркаса, как второго параметра варьирования в процессе проектирования геополимерных составов (таблица 4.2, глава 4.1), проводилось на свежеполученных сколах рационально подобранных геополимерных образцов с содержанием NaOH=17 %.

На основе микроструктурных особенностей затвердевшего геополимера на представленных микрофотографиях (рисунок 4.48) для образцов, выдержанных в различных условиях термической обработки (25 ºС, 60 ºС и 80 ºС) в возрасте 14 сут, можно предположить наличие различных стадий полимеризации на микроуровне.

Так, образцы, твердеющие в естественных условиях при 25 °С, образуют довольно неоднородную микроструктуру с неявными признаками протекания геополимеризационных процессов (рисунок 4.48, *а*, *б*). Зоны растворения в виде аморфной субстанции на рисунке 5.6, *а*, обусловлены взаимодействием щелочи с алюмосиликатной составляющей, но процесс солюбилизации алюмосиликатного компонента в этих условиях протекает медленно. В результате матрица композита

остается достаточно рыхлой, со значительным содержанием непрореагировавших компонентов, таких как зерна золы-уноса (видны цельные микросферы на рисунке 5.48, *б*) и очертания кристаллов щелочи (рисунок 5.48, *а*).

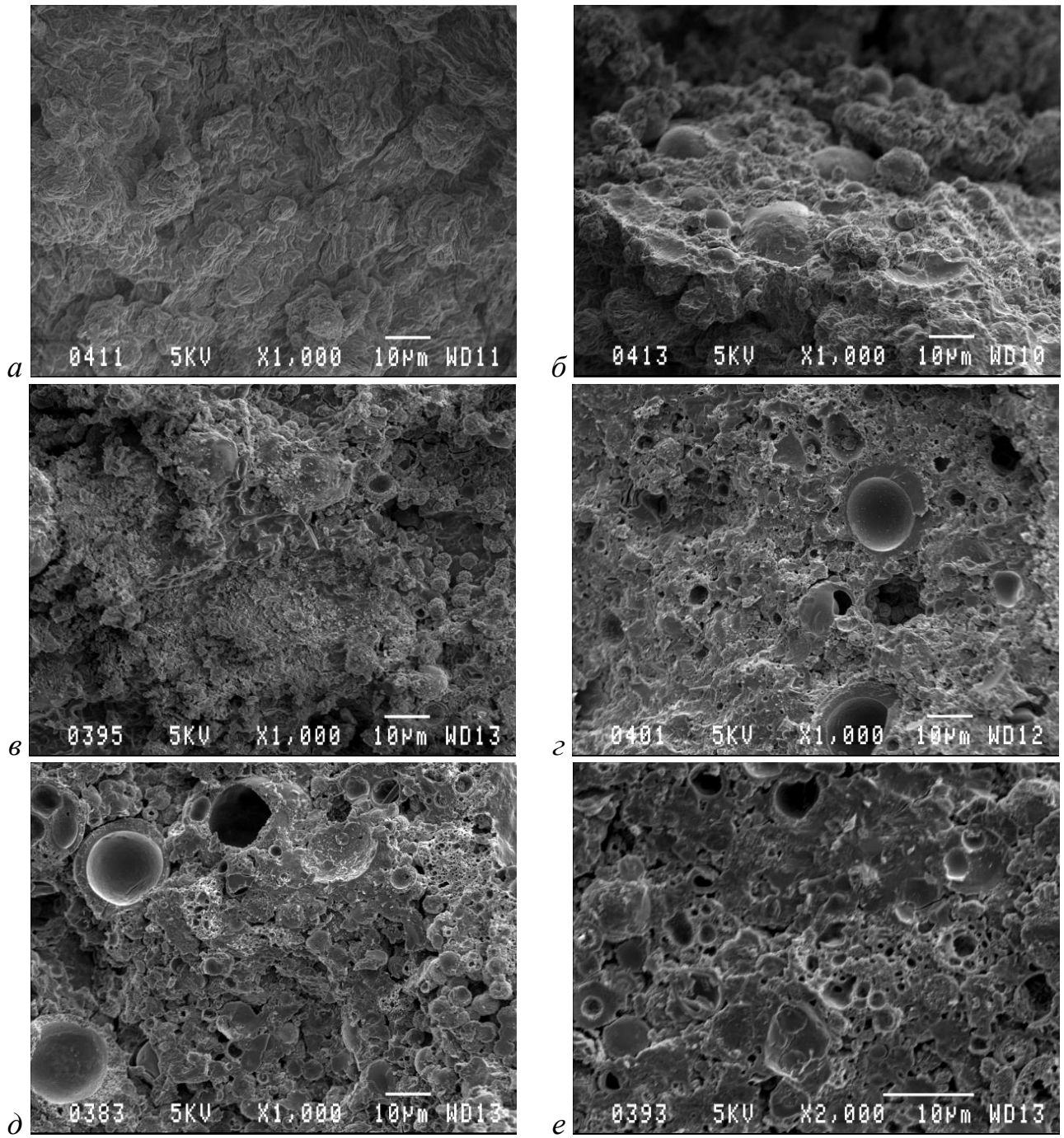


Рисунок 4.48 – Микроструктурный рельеф геополимерных паст на основе золы Matla в 14-суточном возрасте, содержащих NaOH=17%, твердеющих при разных температурах: *а, б* – при 25 °С; *в, г* –при 60 °С; *д, е* – при 80 °С

Отсутствие активных процессов полимеризации может быть одной из причин, по которой образцы геополимерного вяжущего, твердеющие в атермальных

условиях, не обладают значимой прочностью в возрасте 14 суток. Сформировавшиеся кристаллы карбонатов и гидрокарбонатов в виду наличия избыточной щелочи становятся инертными в геополимерной среде, и поэтому не проявляют химическую активность в отношении алюмосиликатов, присутствующих в вяжущей системе.

В тоже время, следует заметить, что термическая обработка образцов в режимах термической сушки при 60 и 80 °С не провоцирует видимой карбонизации избыточной щелочи (рисунок 4.48, *в–е*). Превалирующий объем щелочеалюмосиликатной вяжущей массы полимеризуется с образованием однородной компактной цельной матрицы уже при температуре 60 °С. Этот аргумент находит подтверждение на микрофотоснимках рисунка 4.48 *г–е*, где наблюдается частичная фузия зольных микросфер между собой. В то же время температурная обработка в режиме термической сушки при 80 °С обеспечивает более благоприятные условия для протекания структурообразующих реакций геополимеризации более полно (рисунок 4.48, *д*, *е*), по сравнению с термообработкой при 60 °С и тем более, в сравнении с образцами, которые твердели в условиях атермального синтеза (рисунок 4.48, *а–г*). Матричная структура геополимера, твердеющего при 80 °С, имеет в своем составе высокую долю конечных продуктов реакции между щелочью и алюмосиликатным компонентом (рисунок 4.48, *д*, *е*).

В результате геополимеризационных процессов происходит монолитизация минеральных компонентов вяжущей системы с формированием матрицы, напоминающей полимерную структуру стекловидного облика. Это дает основания полагать, что температурная обработка ускоряет химические реакции и повышает эффективность геополимеризации, что приводит к более интенсивному набору прочности образцов.

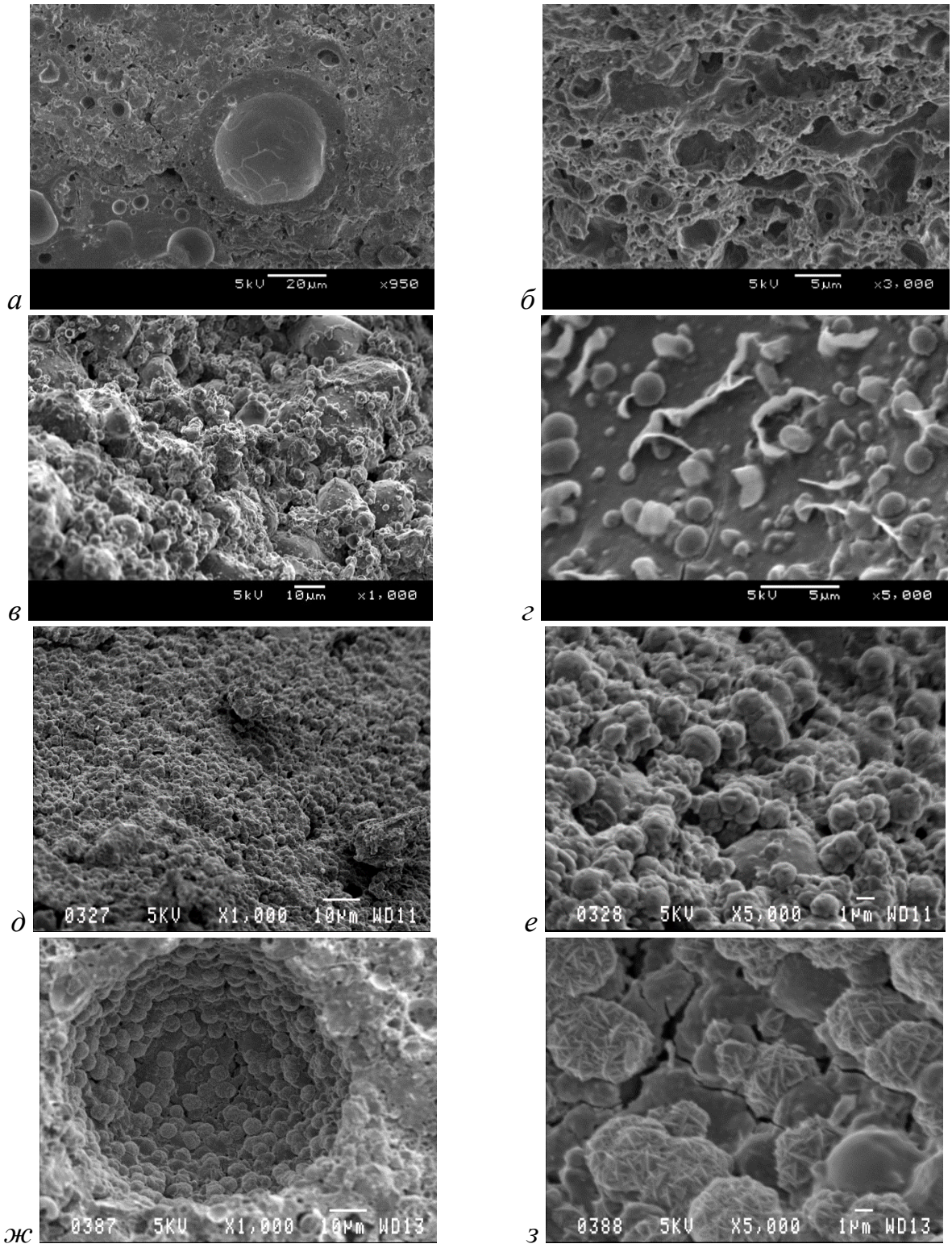
Таким образом, наиболее интенсивные и полноценные структурообразующие процессы в геополимерном вяжущем происходят в условиях температурной обработки при температурах 60 °С и 80 °С, что обеспечивает максимально (в рамках рассматриваемого диапазона) эффективные эксплуатационные показатели геополимера как строительного материала. Поэтому данные условия являются наиболее благоприятными для геополимерного синтеза в системах используемого компонентного состава.

Как уже было отмечено ввиду того, что геополимерные вяжущие системы имеют определенную специфику микроструктуры, отличную от гидратационных аналогов, исследование условий оптимального геополимерного синтеза представляется весьма неоднозначным в вопросе понимания того, как реализуется структурообразующий механизм. Более детальная оценка реакций, протекающих между алюмосиликатным компонентом и щелочным агентом – полимеризация, а также процессов кристаллизации и формирования новых минеральных образований, сопровождающихся упрочнением геополимерного камня, осуществлялась на основании изучения скорости структурообразования геополимера во времени (рисунок 4.49).

Важно напомнить, что на стадии проектирования составов немодифицированных вяжущих (главы 4.1 и 4.2) было принято в рамках исследований диссертационной работы осуществлять предварительную суточную выдержку геполимерных сырцов в естественных условиях перед температурной обработкой с целью обеспечения оптимальных условий для полноценного структурообразования матрицы вяжущего. Однако, на этом этапе исследований микроструктурные изыскания геополимерного камня проводились на модельной системе геополимерного вяжущего суточного возраста, где исследуемая свежеприготовленная паста было подвержена температурной обработке в режиме термической сушки при 80 °С без предварительной выдержки в амбиентных условиях.

Согласно микроструктурным данным рисунка 4.49, *а, б*, в первые 24 часа твердения термическая обработка активизирует взаимодействие процесс между алюмосиликатным и щелочным компонентами, включая растворение рентгеноаморфной компоненты золы в высокощелочной активирующей среде.

Это создает условия для формирования алюмосиликатных мономеров элементарных структурных единиц, которые, посредством компенсирующих катионов Na^+, последовательно соединяются в олигомеры, а затем – в полимеры. В результате формируется матричный скелет, непрерывно связывающий структурные фрагменты исходных компонентов, таких как микросферы зол, а также структурные элементы, образованные в результате химических реакционных процессов, в том числе щелочеалюмосиликатный гель.

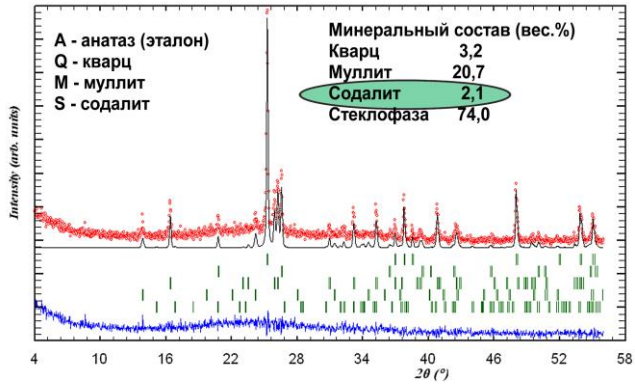


а *б* *в* *г* *д* *е* *ж* *з*

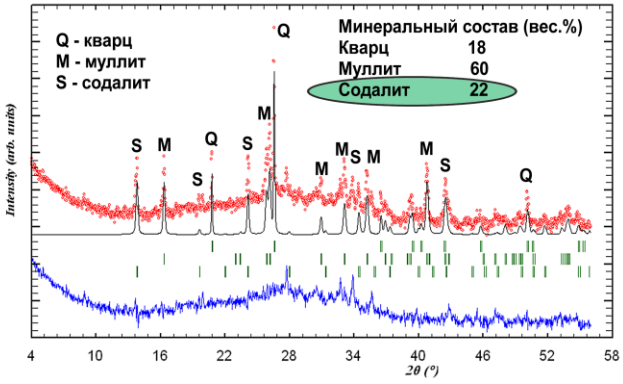
Рисунок 4.49 – Последовательность формирования микроструктуры геополимера на примере паст их наиболее реакционно активных зол Lethabo и Matla при разных временных интервалах твердения (концентрация NaOH=17 %; и температура термической сушки – 80 °С):

а, б –1 сут; *в, г* –3 сут; *д, е* –7 сут; *ж, з* –14 сут

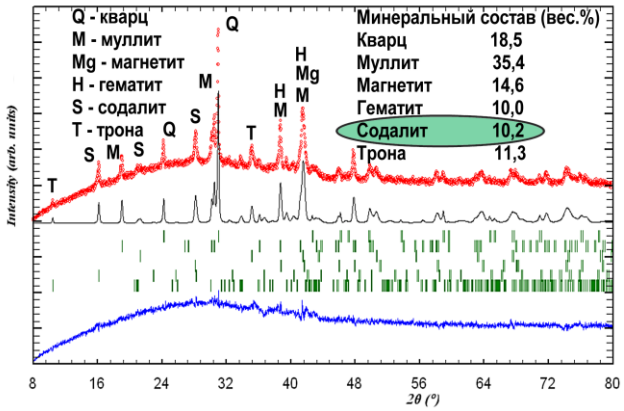
Далее, к 3-м суткам (рисунок 4.49, *в*, *г*) геополимеризационного синтеза образуются мелкодисперсные фазы в размерном диапазоне, не превышающем 1–1.25 мкм. Эти минеральные фазы имеют сферические очертания, позволяющие судить о наличии нанокристаллических минеральных образований цеолитовой группы (рисунок 4.49, *г*). Результаты анализа рентгенограмм (рисунок 4.50) и научные отчеты ранее проведенных работ другими исследователями [11, 73] подтверждают эту точку зрения.



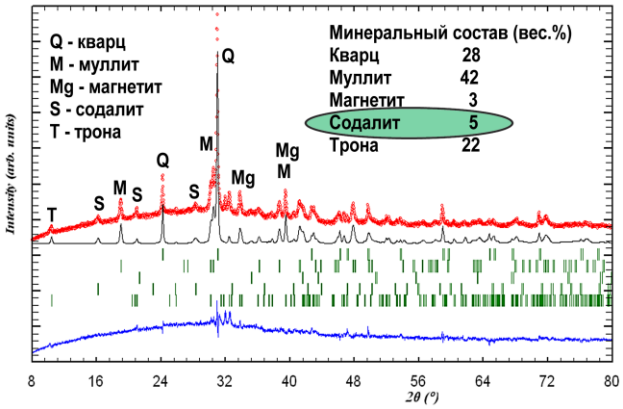
Lethabo



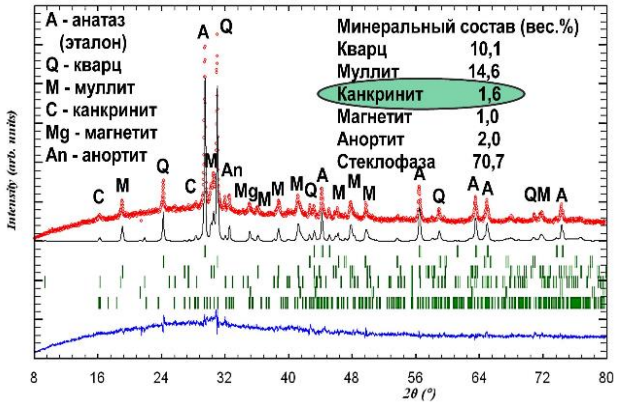
Matla



Lafarge



Троицкая ГРЭС



Новотроицкая ТЭС

Рисунок 4.50 – Рентгенограммы 14-ти суточных образцов, консолидированных при 80 °С геополимерных паст на основе разных зол-уноса

Усиленный прирост прочности геополимерного камня прекращается к 7-ми

суткам. Характерные особенности микроструктуры экспериментальных образцов в этом возрасте выражены интенсивным ростом численности новообразований цеолитоподобных минеральных фаз в объеме матрицы затвердевшего геополимера, полностью покрывающих поверхность непрореагировавших зольных элементов, выступающих в качестве подложки для кристаллообразования (рисунок 4.49, *д*). Сформировавшиеся новообразования, которые составляют бóльшую часть матрицы геополимерного камня, являются ее неотъемлемой частью. При этом прослеживается увеличение размеров цеолитов с характерными признаками агрегатирования в возрасте 7 суток (рисунок 4.49, *е*) по сравнению с аналогичными структурами в возрасте 3 суток (рисунок 4.49, *г*).

Далее, в возрастном промежутке от 7–14 суток прирост прочности геополимерного камня значительно замедлен (см. рисунок 4.12). Однако, в то же время, с точки зрения микроструктурной динамики, наблюдается продолжение роста сферических конгломератов цеолитоподобных минеральных фаз с отчетливым пластинчатым габитусом в объеме сферических единиц. Размер сферических образований минеральных фаз да этой стадии структурообразования достигает 5 мкм, как показано на рисунке 4.49, *з*.

Важно отметить, что в процессе полимеризации активно участвуют стекловатые зольные микросферы, поверхности которых полностью покрыты новообразованными фельдшпатоидами цеолитоподобной структуры, такими как содалит и канкринит (рисунок 4.49, *ж*). Наличие минералов типа содалита, канкринита и анортита, как индикаторов геополимеризационного типа структурообразования, подтверждается РФА-спектрами геополимерных образцов (рисунок 4.50).

Стоит отметить, что различное количество рентгеноаморфной фазы (стеклофазы), а также ее вариации в минеральном составе изучаемых зол-уноса значительно влияют на их химическую активность в высокощелочной среде. Это, в свою очередь, влияет на степень полноты протекания структурообразующих процессов и, как следствие, структурно-фазовые составы матриц, сформированные в результате геополимеризационного синтеза, имеют значительные отличия (рисунок 4.50). Эта закономерность имеет прямую причинно-следственную связь с наблюдаемыми различиями в прочностных показателях исследуемых геополимерных составов (таблица 4.5).

Так, геополимерные пасты на основе зол Lethabo и Matla демонстрируют

наилучшие прочностные характеристики, что коррелируется с характером микроструктуры образцов (рисунки 4.48–4.48). В то же время, структурообразующие процессы, протекающие в геополимерных системах с использованием зол меньшей реакционной способности, характеризуются более низкими прочностными показателями и имеют совершенно иной характер структурообразования (рисунок 4.51). Так, более низкая концентрация химически активной фазы в составе золы является причиной слабого и пролонгированного во времени взаимодействия со щелочью, приводящего к неполноценному протеканию геополимеризационных реакционных процессов. Замедленное структурообразование является причиной того, что реакция щелочного активатора с алюмосиликатным компонентом протекает частично и, таким образом, приводит нерегулярному формированию новообразований в объеме геополимерной системы.

В геополимерных пастах на основе зол производства РФ и США (Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge, соответственно) формируются кристаллы натриевых карбонатов и гидрокарбонатов игольчатой формы, доля которых визуально (рисунок 4.51). находится в обратной зависимости с концентрацией рентгеноаморфной фазы в составе золах (в соответствии с данными таблицы 3.8, главы 3.2.1). Так, в структуре геополимеров с использованием золы Троицкой ГРЭС обнаружено минимальное количество (среди трех рассматриваемых систем) кристаллов карбонатов и гидрокарбонатов натрия (рисунок 4.51, *б*).

В тоже время, наиболее высокая доля минеральные фазы карбонатов и гидрокарбонатов натрия зафиксирована в геополимерных образцах на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС (рисунок 4.51, *д*, *е*), что позволяет рассматривать эти фазы в качестве ключевых ингибирующих индикаторов при структурообразовании геополимерной матрицы, ответственных за низкие прочности структурных каркасов этих геополимерных систем (см. таблицу 4.5).

Однако, несмотря на то, что присутствие большого количества кристаллических минеральных фаз в виде карбонатов и гидрокарбонатов натрия в низко реакционноактивных вяжущих системах может негативно сказываться на структурообразующих процессах, в свою очередь, эти кристаллические образования могут служить прекурсорами, которые в процессе эксплуатации в условиях капиллярном водонасыщения и выщелачивания способны обеспечивают благоприятную высо-

кощелочную среду для активного химического взаимодействия с непрореагировавшим алюмосиликатным компонентом.

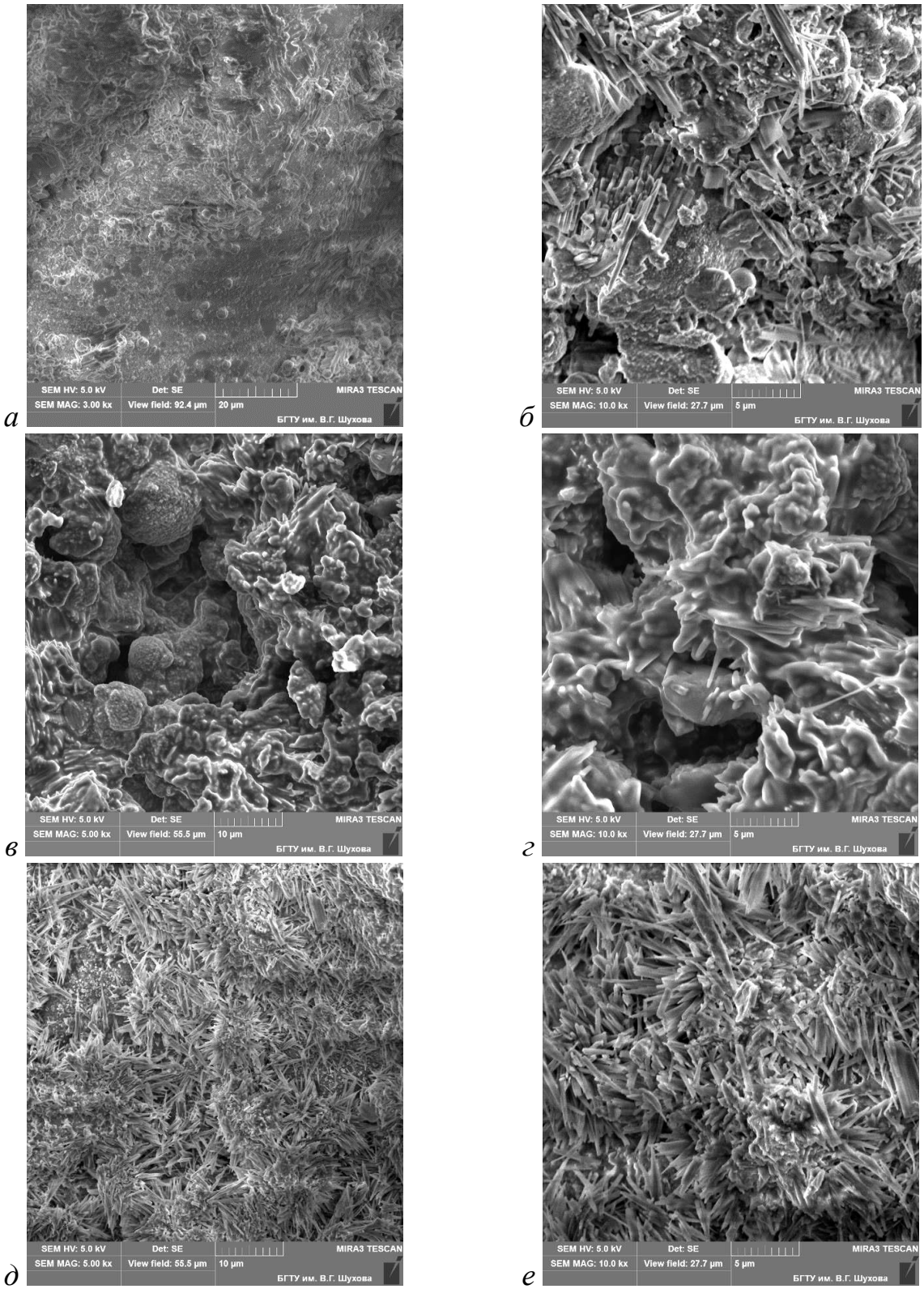


Рис. 4.51. Микроструктура затвердевшего геополимерного вяжущего на основе зол-уноса:
а, б – Lafarge; *в, г* – Троицкой ГРЭС; *д, е* – Новотроицкой ТЭС

Вследствие этих процессов геополимерная матрица характеризуется эффектом упрочнения и уплотнения структуры пролонгированного действия, что придает потенциальному строительному геополимерному композиту дополнительные преимущества с позиции долговечности.

Среди прочих новообразований в структуре геополимерного камня на основе менее реакционно активных зол можно пронаблюдать присутствие алюмосиликатной «гелеподобной» минеральной субстанции, которая является продуктом полимеризационных реакций на раннем этапе структурообразования (рисунок 4.51, *а–г*). Наличие этой субстанции наиболее характерно для геополимерной сиситемы на основе золы Троицкой ГРЭС (рисунок 4.51, *в*, *г*), которая содержит наибольшее количество рентгеноаморфной фазы среди исследуемых зол-уноса с низкой реакционной способностью. В этих гелевых массах формируются флуктуационные структуры размером до 1 мкм, имеющие «почковидный» габитус, которые свидетельствуют о зародышеобразовании цеолитовых и полевошпатовых минеральных фаз (рисунок 4.51, *б*, *г*).

В целом, тенденция к формированию кристаллических минеральных фаз карбонатов и гидрокарбонатов натрия, алюмосиликатного геля, а также последующей начальной кристаллизации в матрице геополимеров, синтезированных на основе зол-уноса с более низкой реакционной способностью: Lafarge, Троицкой ГРЭС и Новотроицкой ТЭС, потенциально указывают на менее интенсивное и пролонгированное структурообразование геополимерной матрицы. Несмотря на структурообразующие процессы, протекающие в таком режиме способны создать необходимые условия для синтеза геополимерных композитов с достаточно высокими прочностными характеристиками.

Таким образом, с высокой долей уверенности можно предполагать, что полимеризационные процессы в рассматриваемых геополимерной матрицах, подверженных термической сушке, протекают с разной степенью интенсивности (в зависимости от типа используемой золы-уноса), но однородно, по всему объему вяжущей системы, с формированием минеральных каркасных алюмосиликатных фаз, типичных для геополимеров: содалита, канкринита и анортита.

В свою очередь, анализ рентгено- и микростуруктурного среза, продемон-

стрировал, что повышение температуры воздействия на немодифицированные геополимерные вяжущие системы независимо от типа низкокальциевой золы-уноса (в контексте ее генетических характеристик и реакционной способности в среде геополимерного синтеза) способствует интенсификации фазо- и минералообразования, типичного для геополимеров, сопровождаясь, при этом, бóльшим омоноличиванием и уплотнением структуры, что, в результате, приводит к упрочнению геополимерного каркаса.

Микроструктура и фазовый состав геополимерного камня на основе модифицированных вяжущих[4]

Для установления взаимосвязи между компонентным составом модифицированной геополимерной вяжущей системы и такими эксплуатационными показателями материала как предел прочности при сжатии, средняя плотность (таблица 4.9, глава 4.3) в атермальных условиях эксплуатации, а также при высокотемпературном воздействии на структуру геополимерного камня на уровне структуро- и фазообразования были проведены микроструктурный (рисунки 4.52–4.61) и фазовый анализы (рисунок 4.62).

Изучение микроструктурных особенностей осуществлялось для образцов модифицированного геополимерного вяжущего следующего компонентного состава:

- в качестве контрольной геополимерной вяжущей системы:
  - «зола-уноса – NaOH – вода»;
- в качестве представителей модифицированного геополимерного вяжущего:
  - «зола-уноса – портландцемент – NaOH – вода»;
  - «зола-уноса – метакаолин – NaOH – вода»;
  - «зола-уноса – каолин – NaOH – вода»;
- в качестве классического аналога для сравнения – цементный камень состава:
  - «портландцемент – вода».

[4] Результаты проведенных экспериментально-аналитических исследований отражены в работе: *Kozhukhova, N.I.* High temperature effect on structure formation and performance of hybrid geopolymers / N.I. Kozhukhova, I.V. Zhernovskaya, A.Yu.Teslya, M.I. Kozhukhova, E.A. Yakovlev // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol.1353. – № 012066.

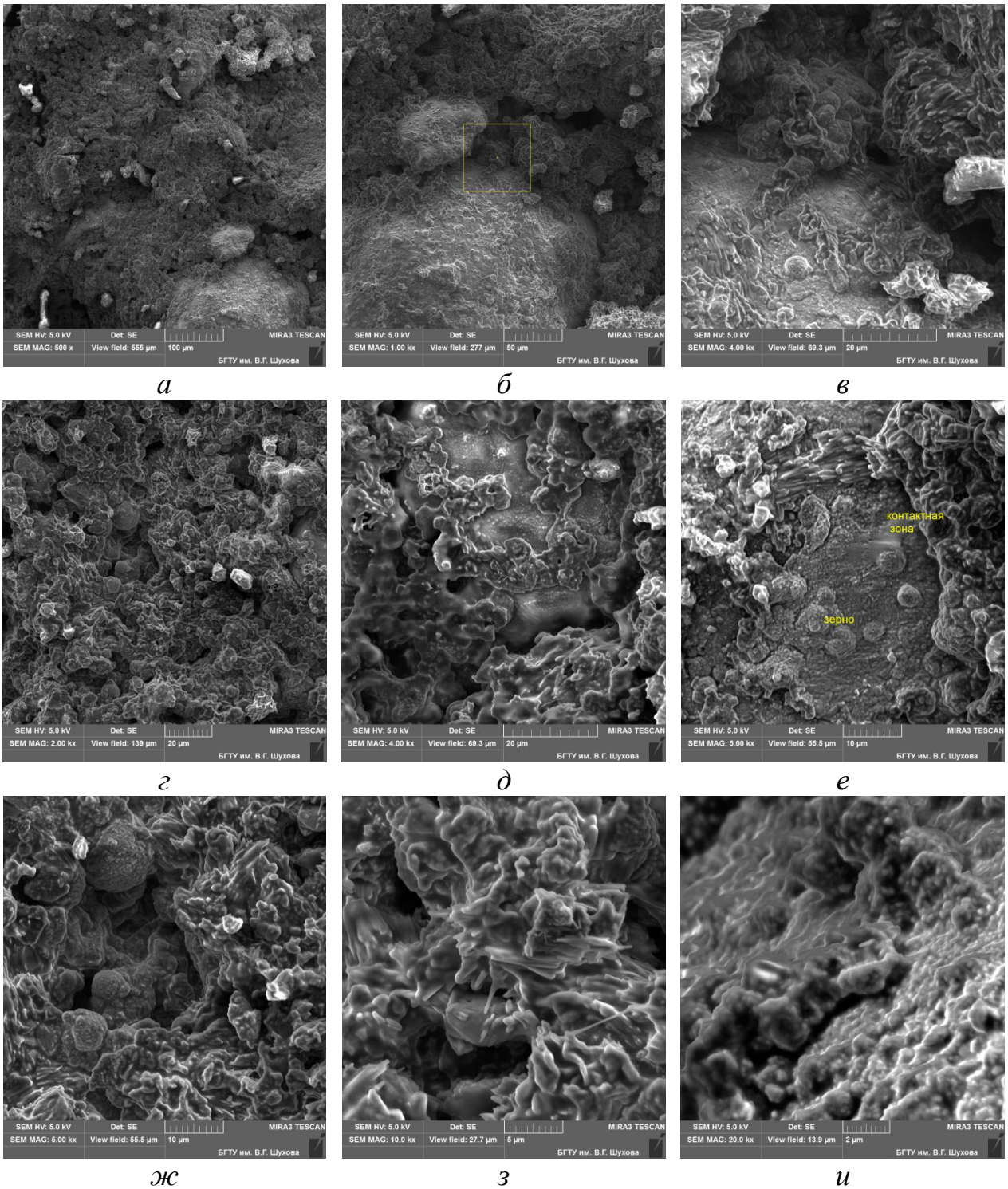
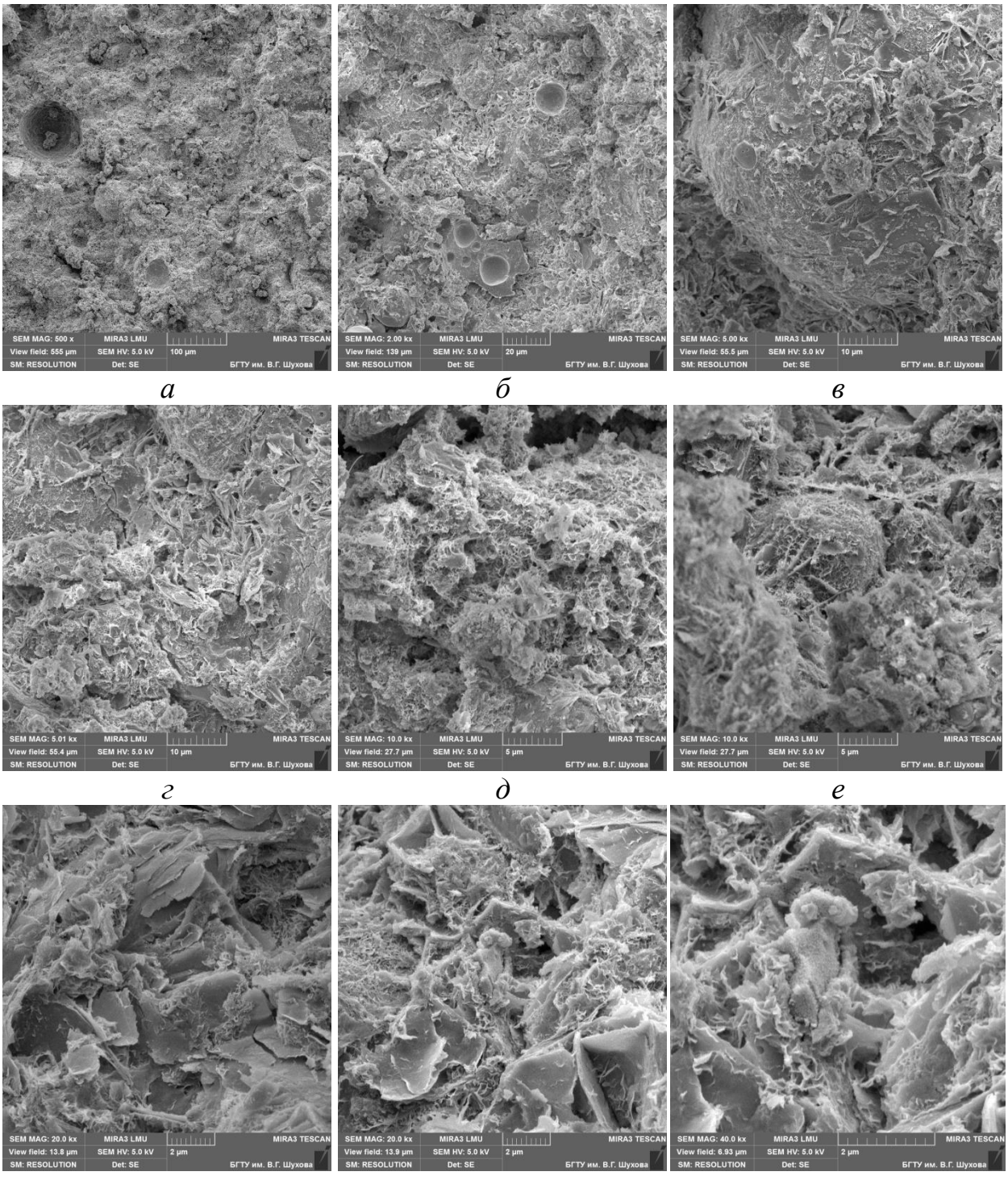


Рисунок 4.52 – Микроструктурный рельеф консолидированного геополимерного вяжущего контрольного состава: «зола-уноса –NaOH – вода»

Микроструктурный анализ проводился для исследуемых образцов в возрасте 7 суток.

Для возможности осуществления оценки влияния высоких температур на структурные и фазовые особенности каркаса, в рамках исследования получены

микрофотоснимки модифицированных геополимерных композитов до и после высокотемпературной обработки при температуре 600 °С. В качестве сравнения использовался классический аналог строительной направленности – портландцементный камень.

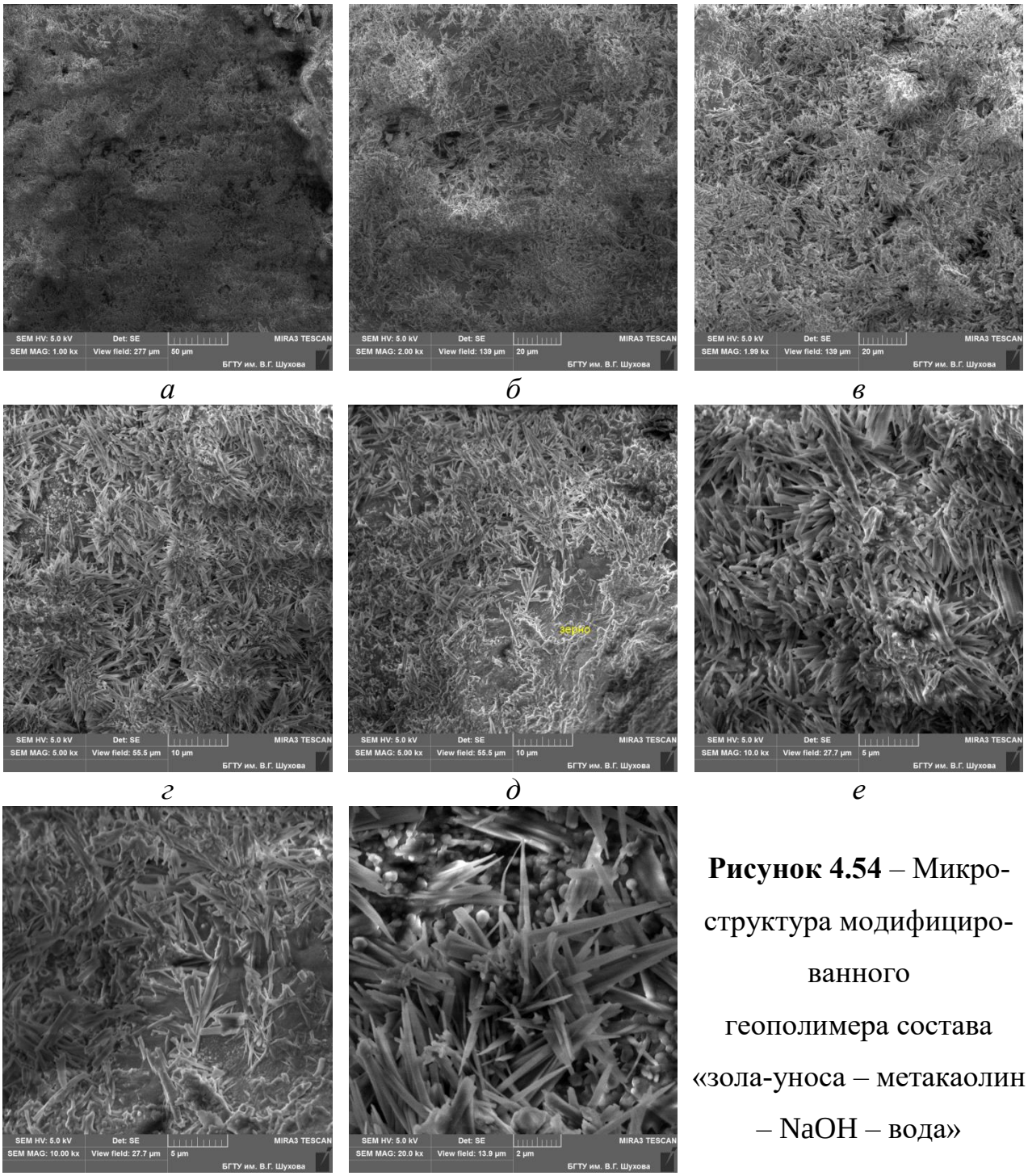


а *б* *в*

г *д* *е*

ж *з* *и*

Рисунок 4.53 – Микроструктура модифицированных ГПВ системы «зола-уноса – портландцемент –NaOH – вода»



а *б* *в*

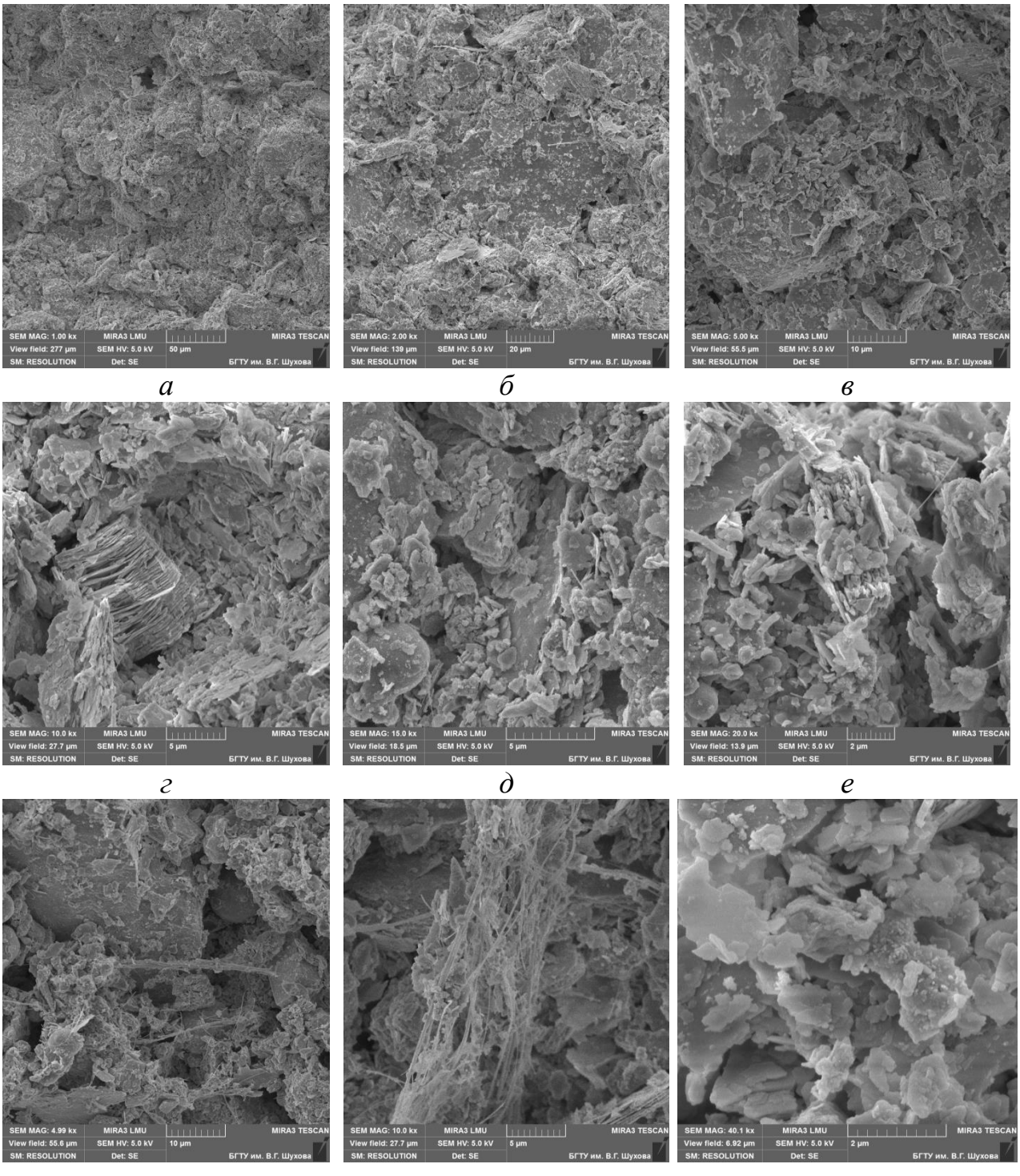
г *д* *е*

ж *з*

Рисунок 4.54 – Микроструктура модифицированного геополимера состава «зола-уноса – метакаолин – NaOH – вода»

Оценка микроструктурного рельефа немодифицированной геополимерной системы (без добавления модифицирующего агента), позволяет выявить довольно рыхлую структуру консолидированного камня (рисунок 4.52 *а–в*), что связано со слабой реализацией процессов геополимеризации в щелочеалюмосиликатной матрице. Четко выраженных идиоморфных кристаллических образований в структуре

не наблюдается. Отдельные частицы золы покрыты аморфной гелеподобной субстанцией, являющейся продуктом протекания геополимерного синтеза (рисунок 4.52, *г–е*), и, в тоже время выступающей связующим звеном непрореагировавших алюмосиликатных элементов между собой.



а *б* *в*

г *д* *е*

ж *з* *и*

Рисунок 4.55 – Микроструктура модифицированного геополимера состава «зола-уноса – каолин – NaOH – вода»

При высоком разрешении видно, что консолидирующая масса представляет собой глобулярное вещество (рисунок 4.52, *ж–и*), монолитизирующее частицы золы-уноса в единый конгломерат.

Исходя из того, что водостойкость данных образцов достаточно низкая (см. таблицу 4.12, глава 4.4), можно утверждать, что в процессе монолитизации участвуют как продукты взаимодействия золы-уноса со щелочным компонентом, так и карбонатные новообразования натрия, являющиеся легко водорастворимыми продуктами взаимодействия NaOH, непрореагировавшего с золой-уноса и вступившего во взаимодействие с атмосферным CO_2. Это свидетельствует о слабой реакционной способности используемой золы-уноса по отношению к щелочному активатору. Этот эффект подтверждают результаты по прочности на сжатие, а также поведение образцов в условиях воздействия на них воды длительный период времени: водостойкость и водопоглощение (см. таблицу 4.12, глава 4.4).

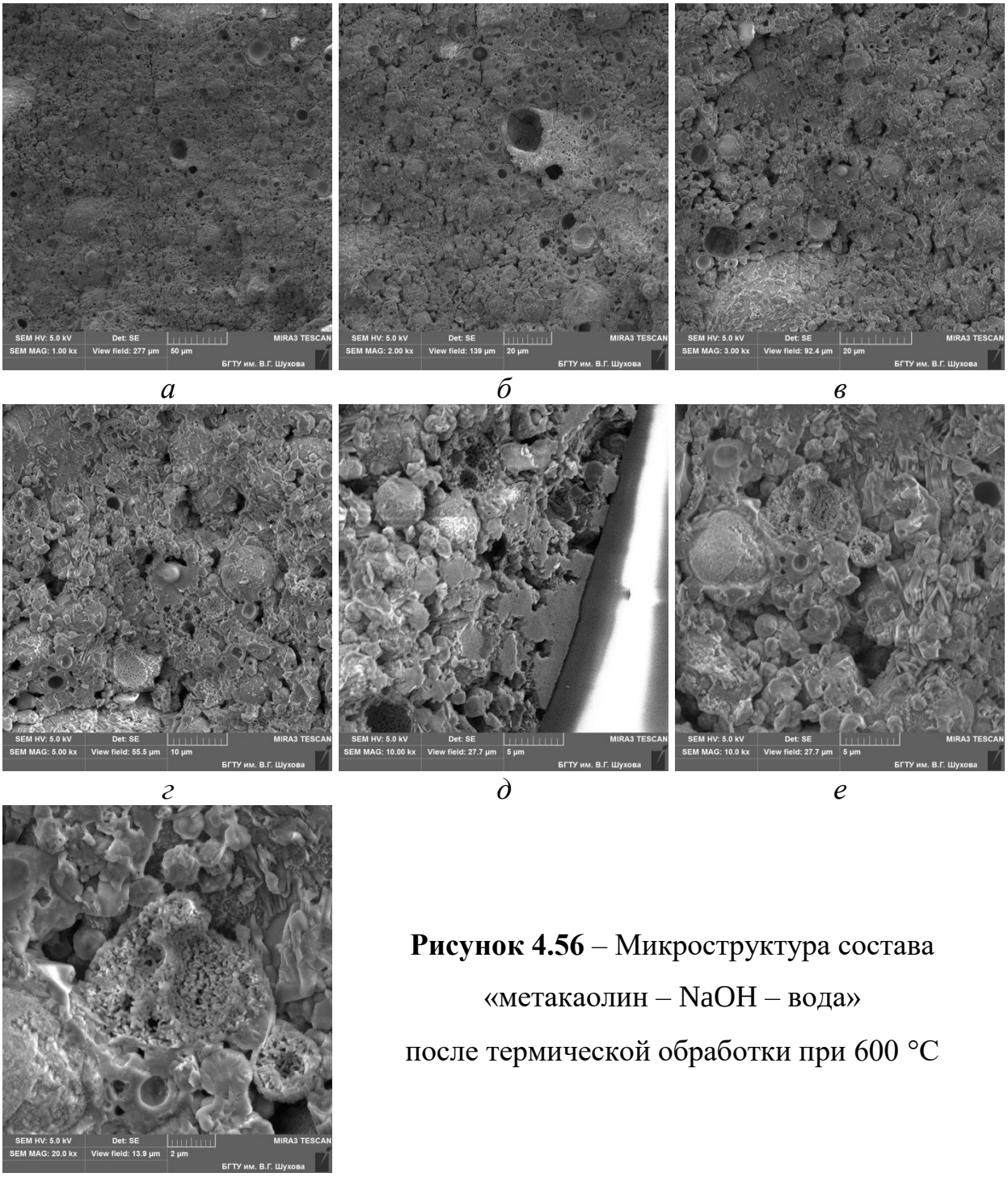
Введение добавки портландцемента в геополимерную систему позволяет создать более компактную структуру (рисунок 4.53, *а–в*) за счет комплексного фазообразования: в результате инициации формирования типичных структурообразующих гидросиликатных (C-S-H) фаз, пластинчатых кристаллов портландита (рисунок 4.53, *ж–и*), характерных для традиционного цементного камня, а также монолитной стеклообразной структуры (рисунок 4.53, *г–е*), характерной для геополимерной системы (см. рисунок 4.52).

Анализ данных предела прочности при сжатии, представленных в таблице 4.8 главы 4.3, показал, что минимальные показатели прочности характерны для геополимерного вяжущего состава «зола-уноса – метакаолин –NaOH – вода». Этот факт подтверждается весьма рыхлой структурой вяжущего в обоих случаях: как до, так и после температурной обработки консолидированного образца (рисунок 4.54, *а–в*).

В то же время, основная масса геополимерного камня, содержащего метакаолин, который также характеризуется невысокими прочностными характеристиками, сложена игольчатыми кристаллами размером до 5 мкм (рисунок 4.54, *ж, з*), создающими рыхлую сетчатую структуру, соединяющую отдельные частицы золы-уноса (рисунок 4.10, *г–е*).

Еще более рыхлой представляется структура геополимерного камня, моди-

фицированного каолином (рисунок 4.55, *а–в*). В структуре этой системы наблюдаются отдельные частицы каолина, характеризующиеся весьма совершенной спайностью (рисунок 4.55, *г–е*), непрореагировавшие со щелочью.



а *б* *в*

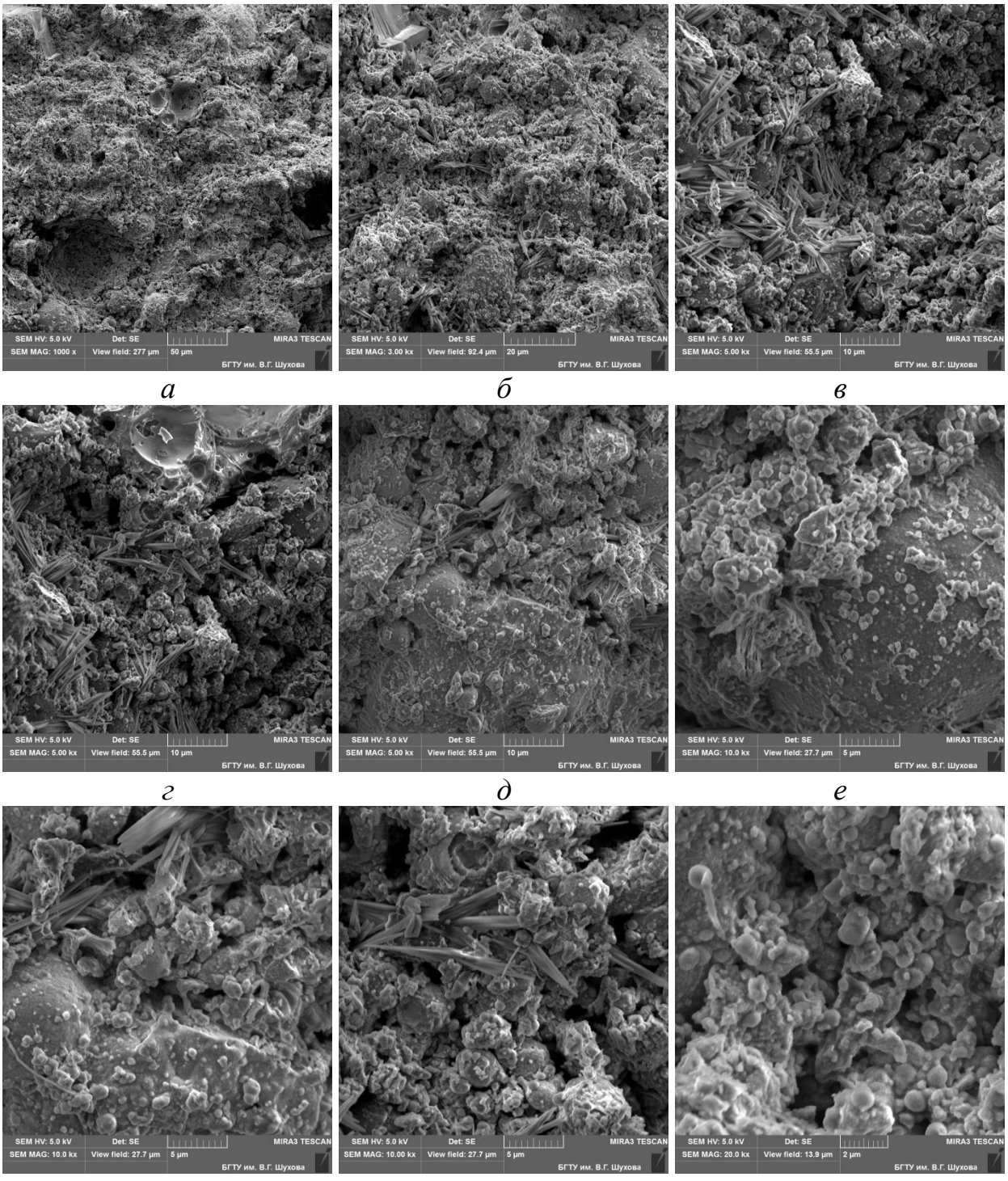
г *д* *е*

ж

Рисунок 4.56 – Микроструктура состава «метакаолин – NaOH – вода» после термической обработки при 600 °С

Кроме того, реликтовые частицы каолина, имеющие высокую пластичность и сорбционную емкость, отрицательно влияют на водостойкость камня. При высо-

ком разрешении (рисунок 4.55, *ж–и*) наблюдаются как нитевидные, так и чешуйчатые образования, которые обеспечивают прочность композиционного материала.



а *б* *в*

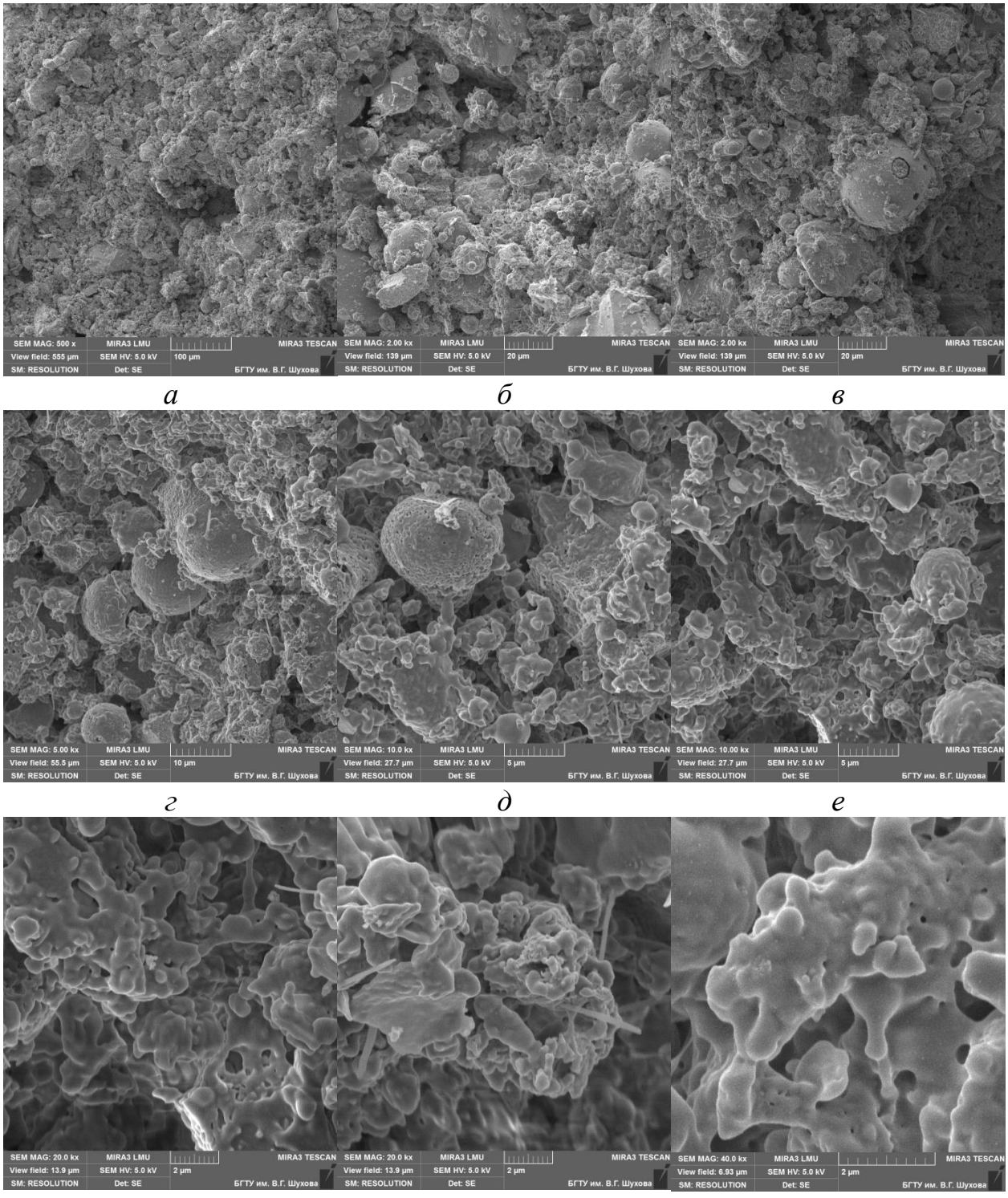
г *д* *е*

ж *з* *и*

Рисунок 4.57 – Микроструктура состава «каолин –NaOH – вода» после термической обработки при 600 °С

Для установления характера влияния микроструктуры каолина и метакаолина (в отдельности) совместно с золой с целью идентификации роли модификаторов,

были заформованы образцы отдельно каолина и метакаолина со щелочью, без золы-уноса: составы «каолин – NaOH – вода» и «метакаолин – NaOH – вода»; и подвергнуты, по аналогии, аналогичной термообработке при 600 °С (рисунки 4.56, 4.57).

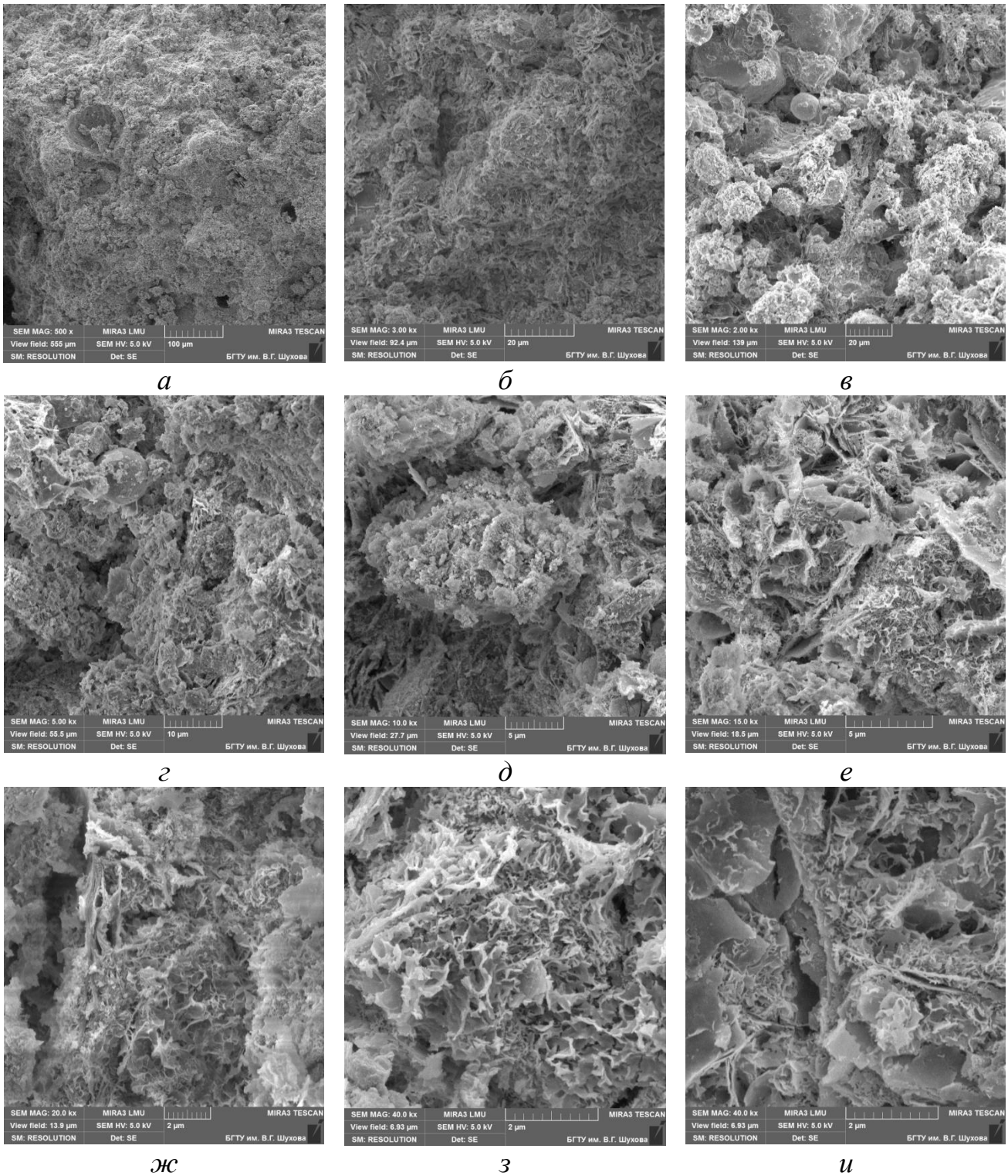


а *б* *в*

г *д* *е*

ж *з* *и*

Рисунок 4.58 – Микроструктура модифицированного геополимера состава «зола-уноса –NaOH – вода» после термической обработки при 600 °С



а *б* *в*

г *д* *е*

ж *з* *и*

Рисунок 4.59 – Микроструктура модифицированного геополимера состава «зола-уноса – портландцемент – NaOH – вода» после термической обработки при 600 °С

Анализ микроструктуры после термической обработки всех составов геополимерных вяжущих коррелирует с данными по изменению прочности и плотности

(см. главу 4.3, 4.4). После высокотемпературного воздействия на немодифицированное геополимерное вяжущее контрольного состава «зола-уноса –NaOH – вода», наблюдается уплотнение и формирование более компактной монолитной структуры (рисунок 4.58).

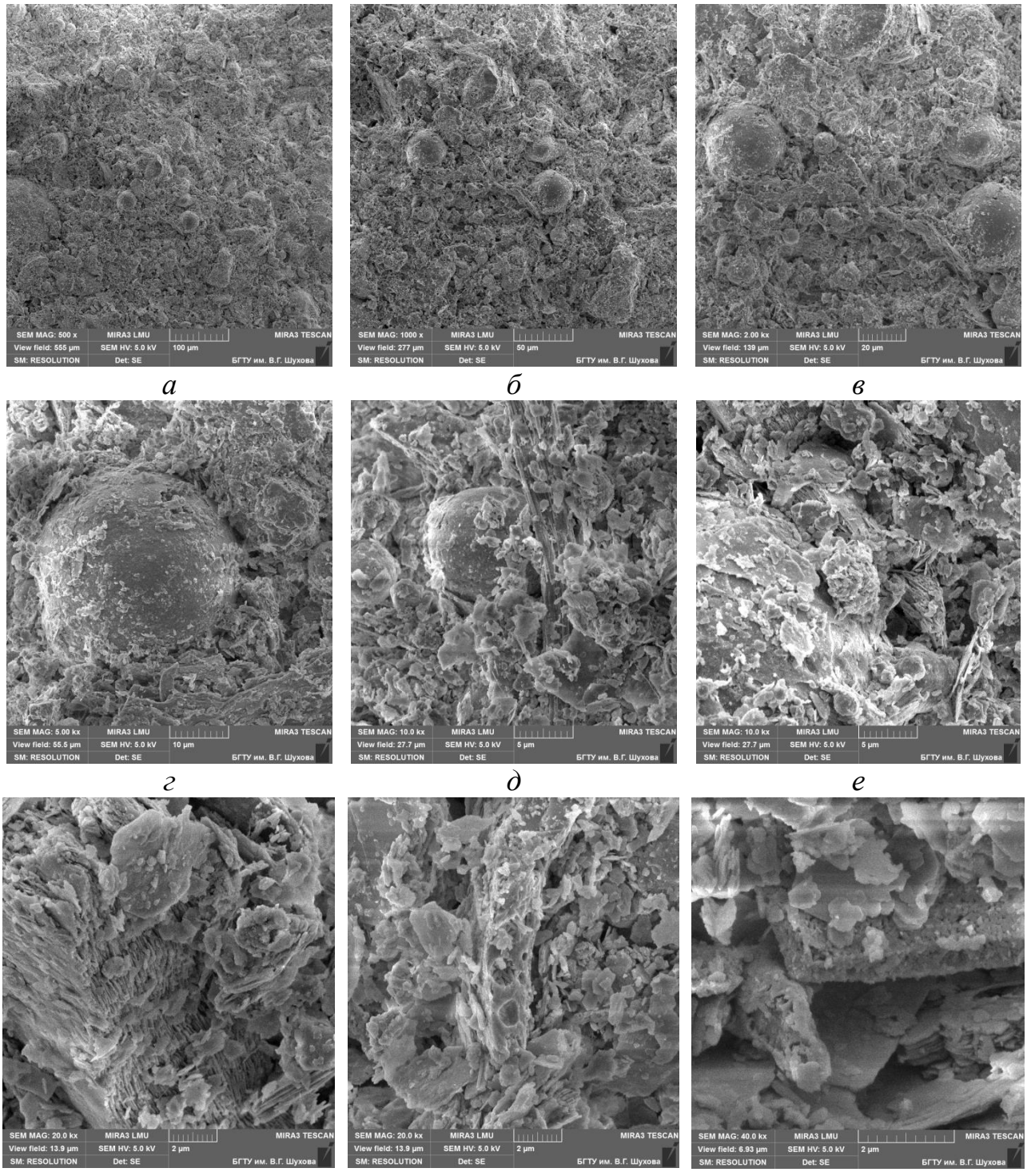
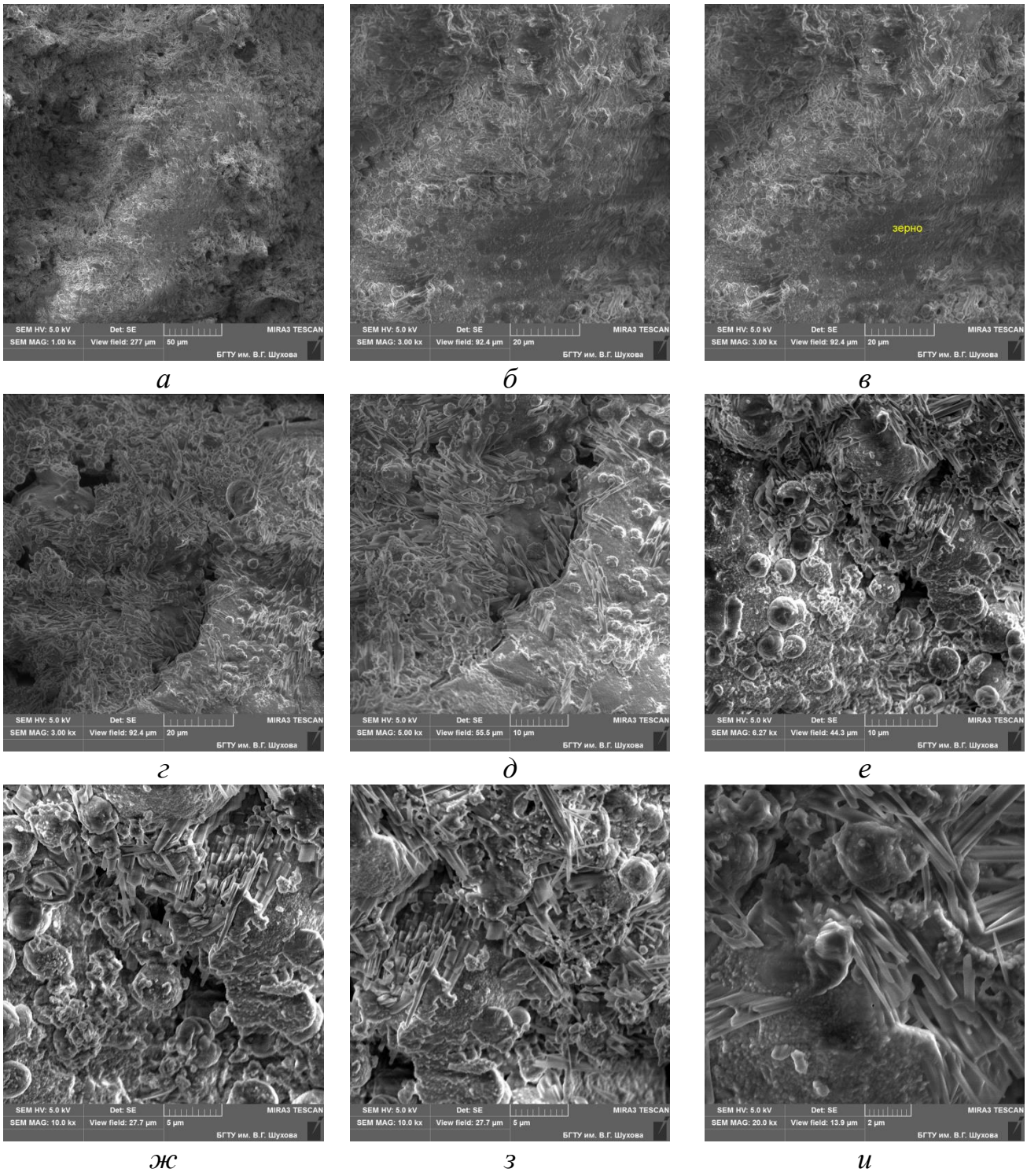


Рисунок 4.60 – Микроструктура модифицированного геополимера состава «зола-уноса – каолин – NaOH – вода» после термической обработки при 600 °С



а *б* *в*

г *д* *е*

ж *з* *и*

Рисунок 4.61 – Микроструктура модифицированного геополимера состава «зола-уноса – метакаолин – NaOH – вода» после термической обработки при 600 °С

В то же время, модификация цементным компонентом приводит к потере прочности геополимерной системы, за счет частичного разрушения продуктов гидратации цемента, неустойчивых к воздействию высоких температур (рисунок 4.59). Таким образом, цементомодифицированную геополимерную структуру, в целом,

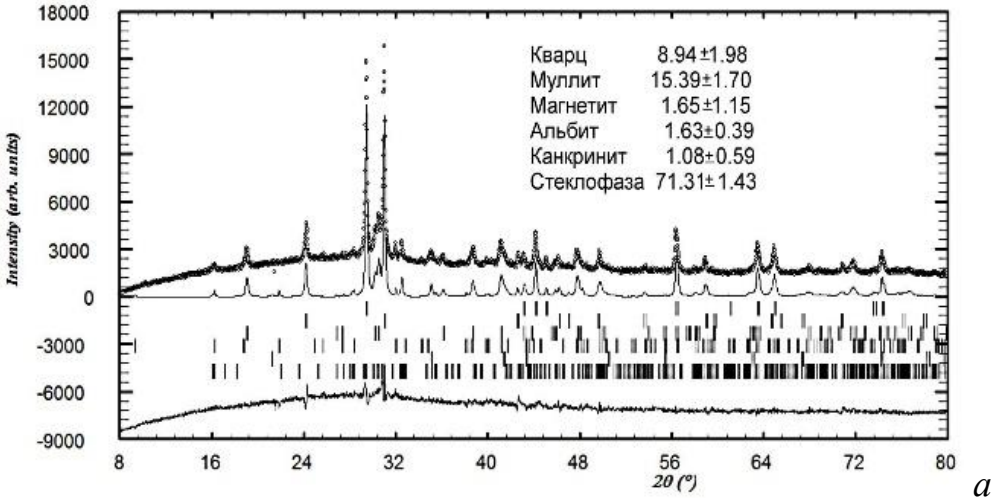
можно охарактеризовать как более рыхлую и паутиноподобная, что более четко прослеживается на микрофотоснимках с высоким разрешением (рисунок 4.59, *ж–и*).

В условиях термической обработки при 600 °С в геополимерной вяжущей системе, модифицированной каолином, имеет место некоторое уплотнение структуры (рисунок 4.60), а в случае с метакаолиновой модификации (рисунок 4.61) – происходит уплотнение, а также монолитизация.

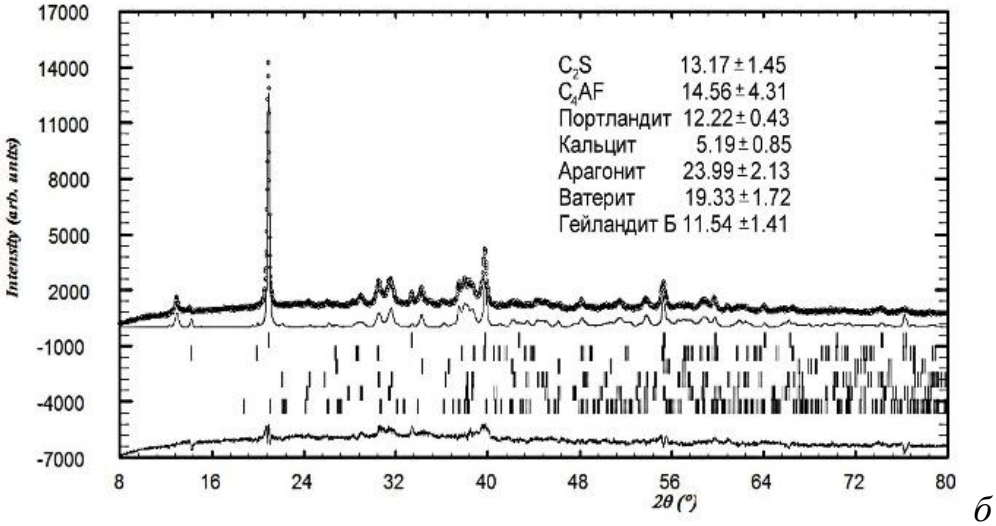
Таким образом, в вяжущих системах, модифицированных каолином и метакаолином, вероятно, в силу сродства составов и структур золы и модифицирующего компонента, имеют место процессы только геополимеризационного типа с формированием типичных минеральных фаз. В этой связи бóльший научный интерес представляет геополимерная система, модифицированная портландцементом, поскольку в ней в процессе структурообразования протекают разнонаправленные процессы: гидратация и геополимеризация.

В связи с этим, с целью изучения фазово-минеральных особенностей продуктов структурообразования в геополимерных системах разного компонентного состава, был произведен рентгенофазовый анализ следующих консолидированных вяжущих систем: «зола-уноса – NaOH – вода», «зола-уноса – портландцемент – NaOH – вода» и «портландцемент — вода», который позволил установить следующие закономерности. В составе геополимерного вяжущего контрольного состава «зола-уноса – NaOH – вода» в качестве новообразованных продуктов присутствует значительная доля рентгеноаморфной компоненты (более 70 %), а также каркасные алюмосиликатные минералы типа альбита и канкринита (рисунок 4.62, *а*), которые являются классическим подтверждением протекания процессов геополимеризации в системе «низкокальциевый алюмосиликат – основания щелочных металлов/их соли». Подобный фазовый состав в полной мере соответствует результатам ранее проводимых исследований в данной области [420–424].

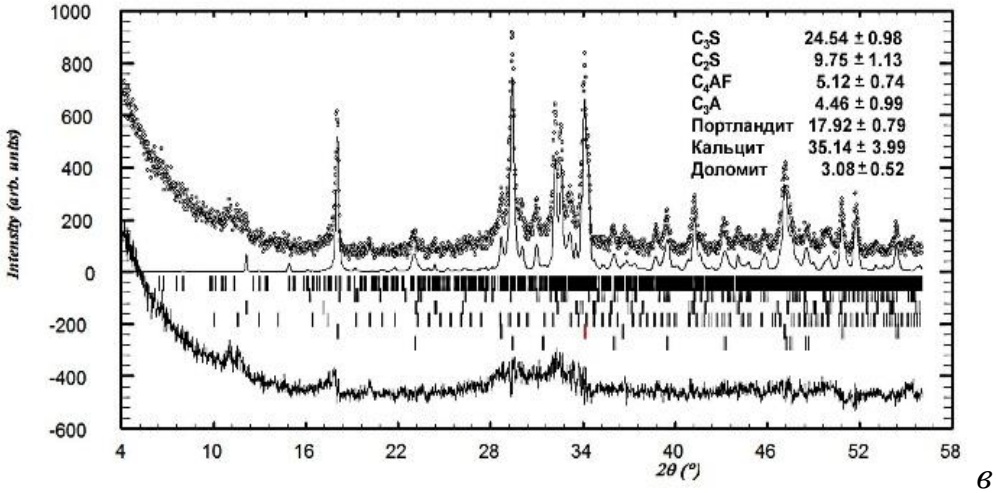
В тоже время, рентгеновский спектр, полученный для модифицированного геополимерного вяжущего состава «зола-уноса – портландцемент – NaOH – вода» (рисунок 4.62, *б*), продемонстрировал формирование в системе новообразований, характерных и для геополимеров (рисунок 4.62, *а*), и для портландцементного камня (рисунок 4.62, *в*).



а



б



в

Рисунок 4.62 – Количественный РФА-анализ (вес. %):
а – немодифицированный геополимерное вяжущее состава «зола-уноса –NaOH – вода»; *б* – модифицированное геополимерное вяжущее состава «зола-уноса – портландцемент –NaOH – вода»; *в* – цементный камень «портландцемент – вода»

Кроме того, на рентгенограмме модифицированного геополимера появляется довольно интенсивное отражение с межплоскостным расстоянием d=7,914 Å. Скорее всего, данный пик характеризует появление кристаллической фазы цеолитовой группы: гейландита Б ($CaO,8Na_{0,4}[Al_2SiO_7O_{18}]2H_2O$), что было подтверждено модельной фазой, взятой из базы кристаллоструктурных данных ICSD, как продукта взаимодействия рентгеноаморфной алюмосиликатной компоненты золы-уноса и портландита в цементном камне.

Образование цеолитовой фазы, характеризующейся соотношением химических элементов по аналогии с фазой гейландита Б, в полной мере отвечает химическому составу минералообразующей среды в цементном камне и Na-геополимерной системе: Ca>Na и Si>Al. Необходимо отметить, что кристаллизация минеральных формаций групп цеолита в условиях атермальной консолидации геополимерного камня в полной мере отвечает современным представлениям о минералообразовании в природных системах, в том числе, цеолитах, в условиях атермального синтеза [425, 426].

Подводя итоги анализа результатов микроструктурного и рентгеноструктурного исследований, было установлено, что в рассматриваемых модифицированных геополимерных вяжущих системах в зависимости от состава имеют место разные механизмы структурообразования:

– для геополимера, модифицированного каолином и метакаолином, характерны преимущественно геополимеризационные процессы;

– для геополимера, модифицированного портландцементом наблюдается реализация одновременно двух механизмов структурообразования: гидратационный и геополимеризационный.

Подобным эффектом суперпозиции в виде проявления двух независимых механизмов консолидации в случае эксплуатации при низких температурах, объясняется повышение показателя прочности на сжатие портландцемент-модифицированного геополимерного вяжущего, а также его устойчивости к воздействию воды по сравнению с составами контроля и модифицированными каолином и метакаолином. В тоже время, эффект суперпозиции наблюдается для вяжущих систем, модифицированных каолином и метакаолином (сопровождающийся улучшением эксплуатационных показателей), но в условиях высокотемпературной обработки, что связано с улучшением эксплуатационных характеристик вяжущей системы в виду

сродства структур используемой алюмосиликатной составляющей и ее активация в высокощелочной среде под действием высоких температур.

4.7 Оценка фитотоксичности и фунгицидности геополимерного камня на основе техногенного сырья

В главе 3.3 диссертации были представлены результаты изучения фитотоксичности и фунгицидности (грибостойкости) используемых в исследованиях техногенных алюмосиликатов – зол-уноса Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge и Matla, характеризующиеся разным химическим составом, а также колебанием показателя ЕРН в широком диапазоне: от минимального до максимального показателей. Полученные результаты по отмеченным параметрам биопозитивности, несомненно, очень важны и информативны. Однако, конечным продуктом, предполагаемым к применению в рамках этой работы, является геополимер – щелочесодержащий композит в консолидированном состоянии. В связи с этим, ранее выявленные показатели фитотоксичности (глава 3.3.1) и грибостойкости (глава 3.3.2) для рассматриваемых зол-уноса могут в значительной степени отличаться от таковых в составе геополимерной системы, поскольку в последнем случае золы находятся в «консервированном» или связанном состоянии.

Кроме того, наличие щелочного компонента в геополимерном вяжущем, также способно вносить свои коррективы в степень биопозитивности консолидированного продукта. Это влияние в значительной степени зависит от эффективности взаимодействия компонентов в системе «алюмосиликатный компонент – щелочной активатор».

В связи с этим на данном этапе исследования была произведена оценка биопозитивных характеристик[5]: фитотоксичности и грибостойкости, для оптимальных

[5] Экспериментальные результаты биопозитивных характеристик для исследуемых геополимерных вяжущих отражены в работах: *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; *Vasilenko, M.I.* The study of ecological impact of fly ash-based geopolymer binders on soil and aquatic biota / M.I. Vasilenko, M.S. Lebedev, E.N. Goncharova, N.I. Kozhukhova, M.I. Kozhukhova // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 791. – № 012049. DOI: 10.1088/1757-899X/791/1/012049; *Kozhukhova, N.I.* Evaluation Of Geopolymer Binders Biopositivity Based On Low-Calcium Fly Ash / N.I. Kozhukhova, I.V. Zhernovsky, V.V. Strokova // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Vol. 10. – № 15. – P. 35527–35529

составов (в соответствии с данными таблицы 4.5) геополимерных композитов, синтезированных на основе зол Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС, Lafarge и Matla по методикам, описанным в главе 3.3: степень фитотоксичности геополимерных консолидированных паст оценивалась в соответствии с требованиями Методических рекомендаций МР 2.1.7.2297–07 [369] и ГОСТ 33777-2016 [370]; степень фунгицидности геополимеров определялась в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [371].

Фитотоксичность геополимерного камня

Для оценки фитотоксичных характеристик исследуемых геополимерных композитов в качестве испытуемых сред были приготовлены водные вытяжки из экспериментальных образцов, используемые в исследовании в качестве так называемых нативных растворов, на основе которых в дальнейшем были приготовлены разбавления водных растворов в соотношениях 1/10, 1/100, 1/1000.

В отличие от аналогичных исследований для зол-уноса, как исходных сырьевых компонентов для геополимеров (глава 3.3), где в качестве контроля применялась аэрированная водопроводная вода, при изучении геополимерных композитов в качестве дополнительной референтной среды также была изучена водная вытяжка из цементного камня. Для получения водных вытяжек нативных растворов исследуемые образцы геополимеров и цементного камня равной массы были измельчены в ступке до одинаковой дисперсности (≈ 2000–2300 $см^2/г$).

Динамика развития семян овса также оценивалась после 3-х и 7-ми суточной выдержки в термостате двумя способами: качественно, т.е. на основании визуального анализа интенсивности разрастания семян овса во времени (рисунок 4.63), а также количественно – путем замеров таких основных параметров прорастающих тест-культур как длина ростка и длина корня, и последующего расчета их средних значений, определяющих их степень всхожести (по показателю средней длины ростка зерна овса (таблица 4.13, рисунок 4.64), степень развития корневой системы (по показателю средней длины корня зерна овса) (таблица 4.14, рисунок 4.65) и, в конечном итоге, эффекта торможения роста – расчетной величины, которая непосредственно, является индикатором степени фитотоксичного воздействия исследуемых композиций на тест-культуру (таблица 4.15, рисунок 4.66).

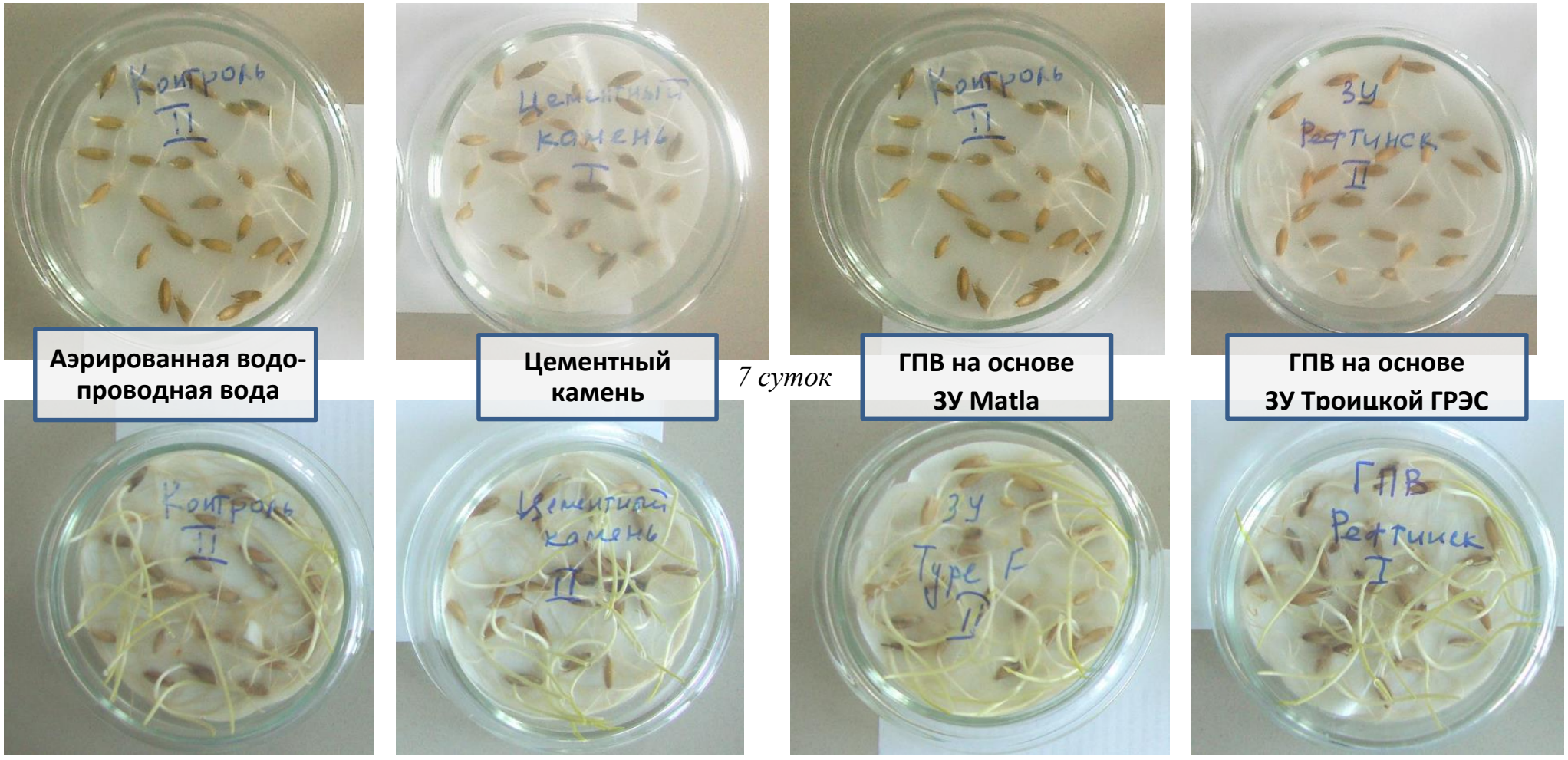
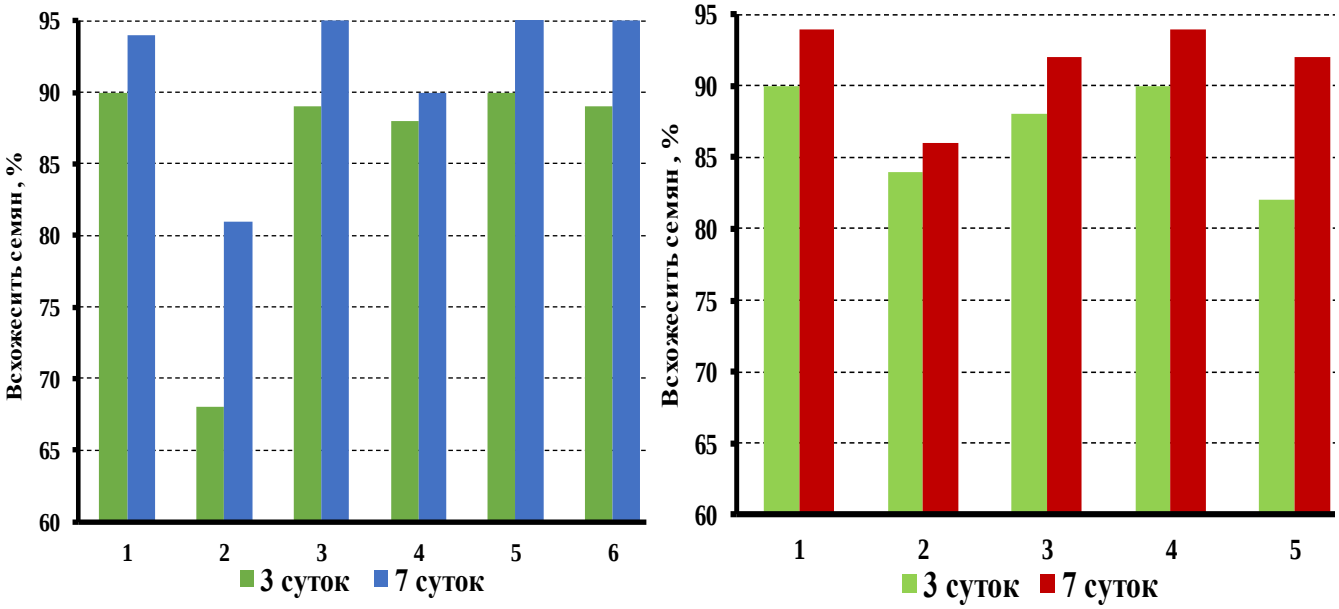


Рисунок 4.63 – Визуальный анализ динамики прорастания семян овса во времени в среде водных вытяжек с разбавлением 1/10: *а* – аэрированной водопроводной воды; *б* – цементного камня; геополимерных композиций (ГПВ) на основе зол-уноса (ЗУ): *в* – Matla; *г* – Троицкой ГРЭС

Таблица 4.13 – Всхожесть семян овса в водных вытяжках из исследуемых геополимерных композитов

№ п/п	Композит, используемый для водной вытяжки	Всхожесть, %	
		3 сутки	7 сутки
1	Аэрированная водопроводная вода	90	94
2	ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС	68	81
3	ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС	89	95
4	ГПВ на основе ЗУ Lafarge	88	90
5	ГПВ на основе ЗУ Matla	90	96
6	Цементный камень	89	95



а *б*

Рисунок 4.64 – Оценка фитотоксичности (по степени всхожести семян овса) геополимерных вяжущих (а) по сравнению с золами-уноса (б)

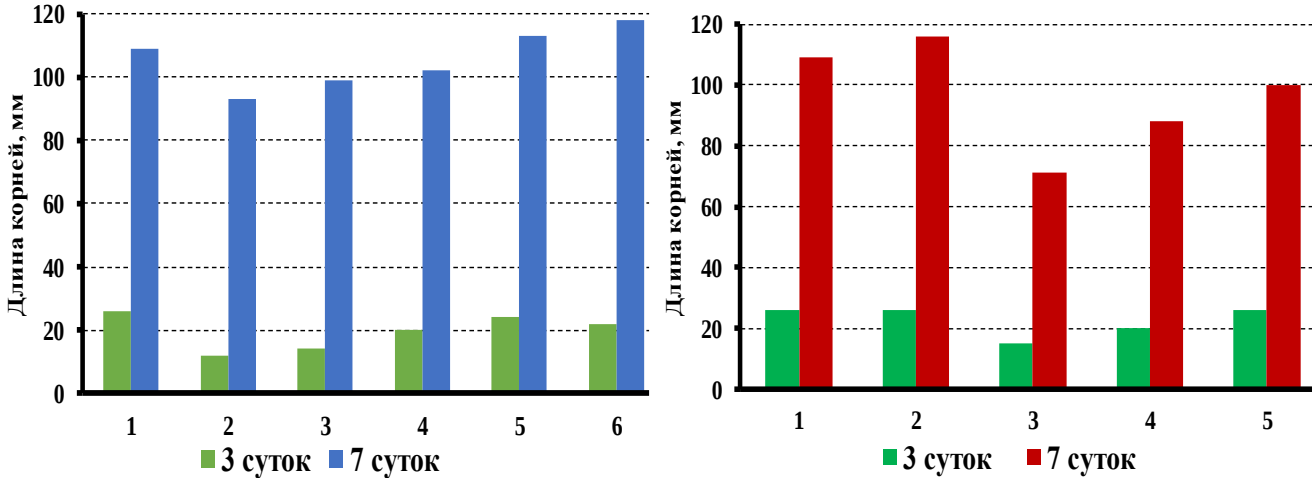
Как и в случае с экспериментом для зол, с целью обеспечения более высокой степени наглядности проявления/отсутствия фитотоксичного эффекта исследуемых образцов, визуальная оценка, а также качественных анализ экспериментальных результатов на их основе в рамках этого исследования осуществлялось из наиболее концентрированных водных вытяжек, т.е. с разбавлением нативных растворов 1/10.

Визуальная оценка экспериментальных результатов (рисунок 4.63) показала,

что динамика развития тест-культур в исследуемых средах на основе геополимерных вытяжек из ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС и ЗУ Lafarge (рисунок 4.63, *в, г*) идентична референтным средам: аэриованной водопроводной воде и вытяжке из цементного камня. Причем, в возрасте 7 суток можно отметить более активное развитие зерен в вытяжках (рисунок 4.63, *б–г*) по сравнению с водопроводной водой, что позволяет судить о более благоприятных условиях жизнедеятельности для исследуемой флоры. При это важно отметить, что визуальный сравнительный анализ осуществлялся для наименее агрессивных к тест-культурам вытяжек из геополимерных композитов.

Таблица 4.14 – Длина корней семян овса в водных вытяжках из исследуемых геополимерных композитов

№ п/п	Композит, используемый для водной вытяжки	Длина корней, мм	
		3 сутки	7 сутки
1	Аэрированная водопроводная вода	26	109
2	ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС	12	93
3	ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС	14	99
4	ГПВ на основе ЗУ Lafarge	20	102
5	ГПВ на основе ЗУ Matla	24	113
6	Цементный камень	22	118



а *б*

Рисунок 4.65 – Сравнительная оценка фитотоксичности геополимерных вяжущих (а) и зол-уноса (б) по длине корней семян овса

Однако, количественный анализ всхожести (длины ростков) семян овса в водных вытяжках из всех исследуемых геополимерных систем (таблица 4.13) показал, что вытяжка из ГПВ на основе ЗУ Lafarge демонстрирует показатели всхожести семян, сопоставимые с данными в водопроводной воде. Наименее благоприятные условия для развития исследуемых тест-культур обеспечиваются в среде из ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭЦ, где показатели всхожести на 3 и 7 сутки ниже контроля (аэрированная водопроводная вода) на 32, % и 13,8 %, соответственно.
В процессе сравнения характера всхожести для зол-уноса, исследуемых в рамках диссертации и геополимерных композитов на их основе (рисунок 4.64) было выявлено, что щелочная активация зол Новотроицкой ТЭС и Lafarge негативно отражается всхожести семян овса.

В то же время, экспериментальные среды из ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС и ЗУ Matla, наоборот, обеспечивают более благоприятную среду для всхожести семян, по сравнению с вытяжками из этих зол-уноса.

Явление ухудшения всхожести тест-культур после щелочной активации зол в процессе геополимерного синтеза (в случае с ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС), с большой долей вероятности, вызвано чрезмерно высоким количеством несвязанных щелочных катионов в составе геополимерной матрицы, обеспечивая тем самым агрессивную среду для прорастания семян овса.

С другой стороны, феномен повышения показателей всхожести для геополимеров на основе зол Троицкой ГРЭС и Matla, вероятно, ассоциирован с тем, что, в процессе геополимеризации имеет место не только «связывание» щелочных катионов активирующего агента в устойчивые щелочеалюмосиликатные образования, но также «консервирование» нежелательных с точки зрения фитотоксичности компонентов, содержащихся непосредственно в самих золах.

Аналогичную тенденцию фитотоксичности демонстрирует количественный анализ, основанный на замере длин корней семян овса (рисунок 4.65).

Следует отметить, что вытяжка из ГПВ на основе ЗУ Matla демонстрирует наиболее высокие показатели по всхожести, а также по длине корней тест-культуры (преимущественно, на более поздних сроках проведения эксперимента – в возрасте 7 суток), которые сопоставимы с аналогичными параметрами для цементного камня и, что не менее важно, превышают показатели для аэрированной водопроводной воды.

На следующем этапе исследования, используя формулу (3.1), упомянутую в главе 3.3.1, были рассчитаны значения коэффициента торможения (E_T) для исследуемых геополимерных композитов (таблица 4.15, рисунок 4.66):

$$E_T = \frac{L_K - L_{ОП}}{L_K} \cdot 100, \qquad (3.1)$$

где E_T – эффект торможения или фитоэффект, %;

$L_{ОП}$ – средняя длина корней в опытной среде, мм;

L_K – средняя длина корней в референтной среде (аэрированная дистиллированная вода), мм.

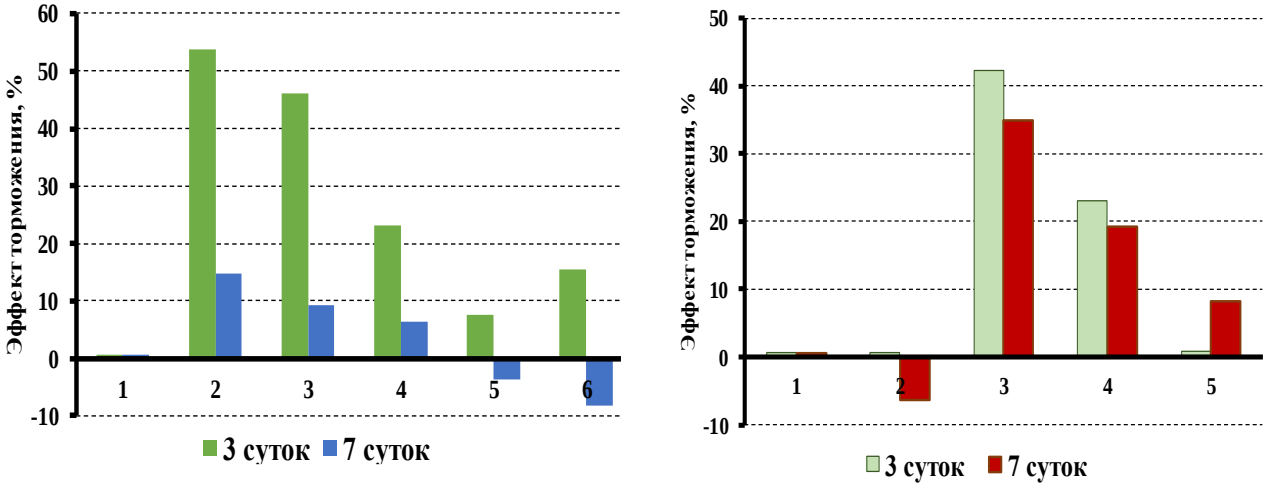
Таблица 4.15 – Величина эффекта торможения E_T при воздействии водных вытяжек из исследуемых геополимерных композитов и цементного камня

№ п/п	Композит, используемый для водной вытяжки	Параметр $E_{T,\%}$	
		3 сутки	7 сутки
1	Аэрированная водопроводная вода	0	0
2	ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС	53,8	14,7
3	ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС	46,2	9,2
4	ГПВ на основе ЗУ Lafarge	23,1	6,4
5	ГПВ на основе ЗУ Matla	7,6	-3,6
6	Цементный камень	15,4	-8,2

В этом эксперименте для расчёта параметра E_T в качестве референтной среды использовалась аэрированная водопроводная вода, а водная вытяжка из цементного камня рассматривалась как опытная среда наравне с геополимерным препаратом.

Оценка рассчитанных значений параметра E_T геополимерных композитов (таблица 4.15), а также сравнительный анализ со значениями E_T для используемых в исследовании зол-уноса (рисунок 4.66), показали общую динамику снижения эффекта торможения (преимущественно, в 7-ми суточном возрасте) вплоть до его отрицательного значения (для ГПВ на основе ЗУ Matla). В свою очередь, если для золы Новотроицкой ТЭС наблюдался отрицательное значение E_T (–6,4 %), то для геополимерного композита на ее основе (т.е. после ее щелочной активации) имеет место резкий скачок в сторону увеличения этого показателя до его максимального

значения среди рассматриваемых вяжущих систем (до 14,7 %).



а *б*

Рисунок 4.66 – Сравнительная оценка фитотоксичности геополимерных вяжущих (а) и зол-уноса (б) по величине эффекта торможения параметра E_T

Таким образом по степени увеличения параметра E_T рассматриваемые геополимерные композиты на основе зол-уноса могут быть проранжированы в следующем порядке: *ГПВ на основе ЗУ Matla → ГПВ на основе ЗУ Lafarge → ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС → ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС.*

Интересно отметить, что вышеприведенный последовательный ряд несколько отличается от аналогичного для зол-уноса (см. главу 3.3.1): *ЗУ Новотроицкой ТЭС → ЗУ Matla → ЗУ Lafarge → ЗУ Троицкой ГРЭС.*

В соответствии с выше представленными последовательностями, отчетливо видно, что эффект торможения для ЗУ Новотроицкой ТЭС (рисунок 3.24, глава 3.3.1) – минимальный, а в составе геополимерного вяжущего на ее основе – максимальный. На основании этого вполне логично предположить, что в составе геополимерной матрицы на основе этой золы-уноса присутствует значительное количество несвязанного щелочного компонента, который обеспечивает наиболее агрессивную (неблагоприятную) среду для развития зерен тест-культуры, и как следствие, наиболее выраженный фитотоксичный эффект.

Сравнительный анализ двух приведенных последовательностей позволяет выдвинуть следующее предположение: при щелочной активации зол-уноса происходит формирование щелочеалюмосиликатного конгломерата, «консервирую-

щего» нежелательные компоненты в составе зол-уноса, обеспечивающие угнетающее действие на развитие тест культур. В то же время, чем выше реакционная способность используемой золы-уноса, тем эффективней протекает геополимеризация, что обеспечивает, с одной стороны, более высокую степень «консервации» компонентов в составе золы, с дрогой стороны, более эффективное связывание катионов щелочного активатора в устойчивые водонерастворимые структуры.

Так, при сравнении последовательных рядов реакционной способности зол-уноса, определенной по показателю компрессионной прочности геополимерных паст (рисунок 4.14, глава 4.2), и эффекта торможения для геополимерных композитов на их основе прослеживается четкая обратно пропорциональная взаимосвязь между ними (рисунок 4.67).

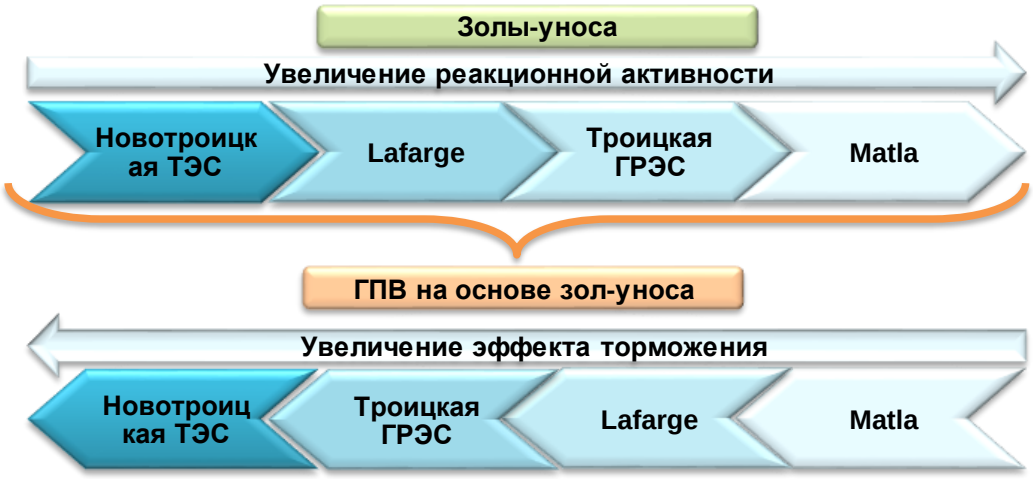


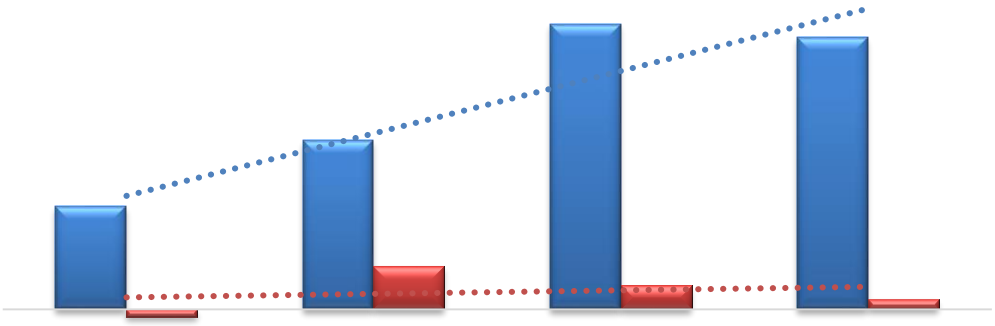
Рисунок 4.67 – Взаимосвязь между реакционной способностью зол-уноса и эффектом торможения для геополимерных композитов на их основе

Таким образом, от совокупного эффекта обоих процессов: степень «консервации» компонентов золы и степень «связывания» щелочных катионов в геополимерной матрице, в значительной степени зависит уровень фитотоксического эффекта геополимерных композитов.

Согласно полученным данным (таблица 4.15), значения эффекта торможения для геополимерных композитов на основе зол-уноса Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС и Lafarge на ранних сроках тестирования (3 суток) составляют 53,8 %, 46,2 % и 23,1 %, соответственно, что, согласно нормативам, свидетельствует об их фитотоксическом эффекте (E_T превышает 20 %). Однако, на более поздних сроках ис-

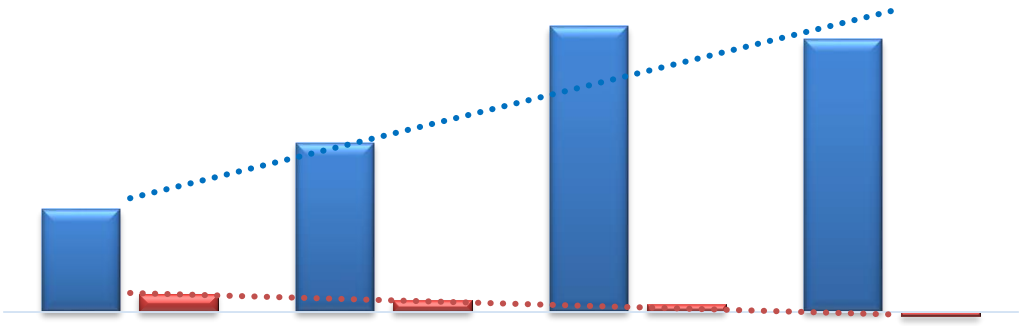
пытания (7 суток), показатели E_T имеют четкую тенденцию к снижению до значений 14,7%, 9,2 % и 6,4 %, для композитов на основе зол-уноса Новотроицкой ТЭС, Троицкой ГРЭС и Lafarge, соответственно. В то же время, эффект торможения для геополимеров на основе золы Matla минимальный и снижается от 7,6 % (3 суток) до -3,6 % (7 суток).

а



	ЗУ (Новотроицкая ТЭС)	ЗУ (Троицкая ГРЭС)	ЗУ (Lafarge)	ЗУ (Matla)
ЕРН, Бк/кг	83,4	137,3	231,9	221
Ет, %	-6,4	34,9	19,3	8,2

б



	ГПВ на ЗУ Новотроицкой ТЭС	ГПВ на ЗУ Троицкой ГРЭС	ГПВ на ЗУ Lafarge	ГПВ на ЗУ Matla
ЕРН, Бк/кг	83,4	137,3	231,9	221
Ет, %	14,7	9,2	6,4	-3,6

Рисунок 4.68 – Сравнительная оценка взаимосвязи между параметром ЕРН для зол-уноса (*а*) и эффектом торможения E_T для геополимерных композитов на их основе (*б*)

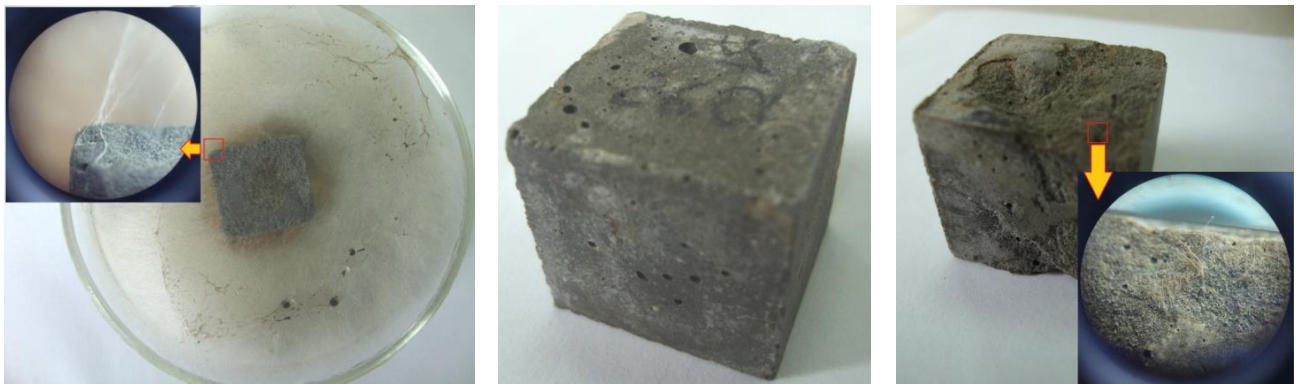
Таким образом, исследуемые геополимерные композиты в перспективе не

оказывают фитотоксичный эффект на изучаемых представителей флоры.

На следующем этапе исследований была предпринята попытка установления взаимосвязи между степенью радиоактивности зол-уноса по параметру ЕРН (глава 3.1, таблица 3.4) и параметром E_T (таблица 4.15) для геополимерных композитов на их основе (рисунок 4.68, *б*). Сравнительный анализ с аналогичной зависимостью, полученной для зол-уноса (глава 3.3.1, рисунок 3.25, рисунок 4.68, *а*) показал снижение корреляции показателей ЕРН и E_T после щелочной активации зол-уноса, что свидетельствует о слабой взаимосвязи между этими параметрами.

Фунгицидные свойства геополимерного камня

В соответствии с классификацией по степени грибостойкости, приведенной на рисунке 3.26 (глава 3.3.2), была осуществлена визуальная оценка некоторых исследуемых композитов, подверженных заражению плесневыми грибами *Aspergillus niger* (рисунок 4.69), произведен качественный анализ степени фунгицидности геополимерных вяжущих в баллах (таблица 4.16), а также сравнительный анализ с аналогичными параметрами для зол-уноса (глава 3.3.2, таблица 3.14, рисунок 3.27), выступивших в качестве сырьевых компонентов для синтеза геополимерных композитов.



а *б* *в*

Рисунок 4.69 – Визуальная оценка характера развития плесневых грибов *Aspergillus niger* на поверхности: *а* – ГПВ на основе ЗУ Lafarge; *б* – ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС; *в* – цементного камня

Визуальный осмотр геополимерных образцов-кубиков после извлечения их из чашек Петри не выявил никаких изменений во внешнем виде изделий и следов биологической коррозии (рисунок 4.69, *б*, *в*). Микроскопические исследования показали локальное незначительное развитие гриба на образце из ГПВ на основе ЗУ

Lafarge (рисунок 4.69, *а*).

Для возможности оценки влияния щелочной активации исследуемых зол-уноса и ее эффективности на фунгицидные свойства зол, была осуществлена сравнительная оценка показателей грибостойкости зол-уноса (в соответствии с данными таблицы 3.14) и геополимерных композитов на их основе (таблица 4.16), зависимость которой в графической проекции представлена на рисунке 4.70.

Таблица 4.16 – Результаты грибостойкости исследуемых композитов

Композит	Интенсивность роста грибов, баллы		Уровень грибостойкости
	7 суток	28 суток	
ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС	0	0	Высокий
ГПВ на основе ЗУ Троицкой ГРЭС	0	0	Высокий
ГПВ на основе ЗУ Lafarge	0	2	Средний
ГПВ на основе ЗУ Matla	0	2	Средний
Цементный камень	0	1	Высокий

Полученная графическая зависимость на рисунке 4.70 продемонстрировала заметное увеличение фунгицидного эффекта (снижение интенсивности роста грибов) исследуемых зол-уноса в составе геополимерных композитов: от 60 % – для зол Lafarge и Matla, до 100 % – для зол Новотроицкой ТЭС и Троицкой ГРЭС.

Как и в случае с фитотоксичностью, увеличение фунгицидного эффекта геополимеров может быть ассоциировано с негативным воздействием непрореагировавших с алюмосиликатной составляющей щелочных катионов активатора на развитие плесневых грибов. Однако. Следует отметить, что с точки зрения перспективы эксплуатации рассматриваемых геополимерных композитов, повышение фунгицидных свойств является положительным аспектом с позиции устойчивости к биокоррозионному воздействию, что дает основу для расширения областей применения геополимеров.

Сравнительный анализ корреляций между параметрами EPH и грибостойкостью для зол-уноса (рисунок 4.71, *а*), в соответствии с данными главы 3.3.2) и геополимерных композитов на их основе (рисунок 4.71, *б*), также, как и в случае с фитотоксичностью (рисунок 4.68), продемонстрировал весьма низкую степень взаимосвязи этих параметров.

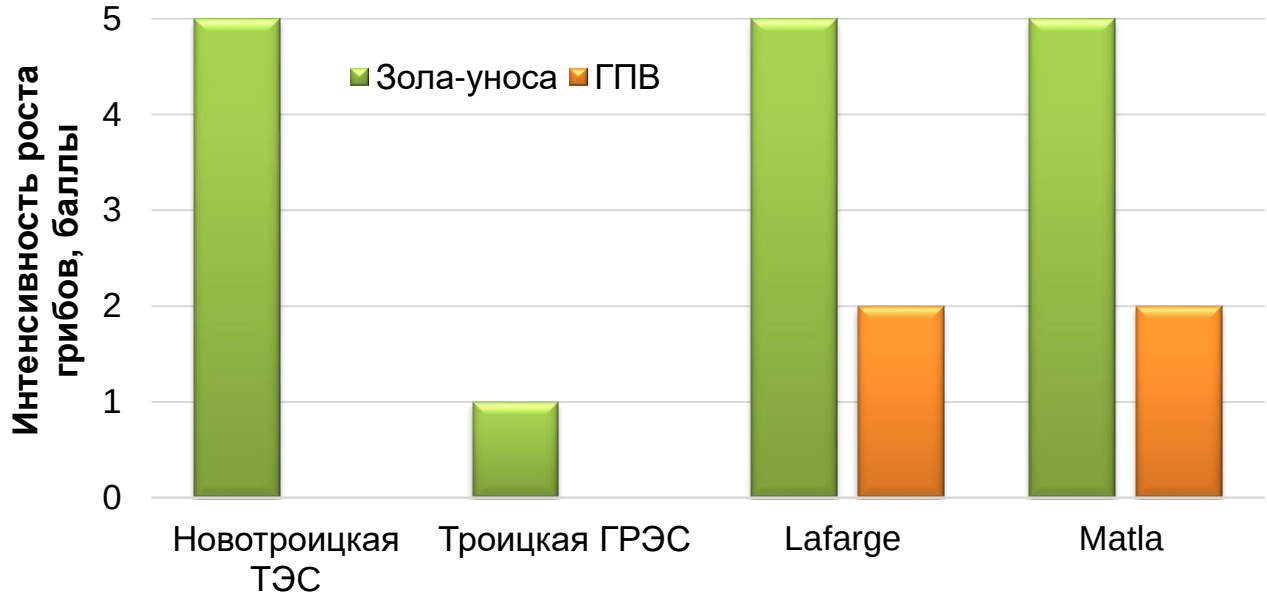


Рисунок 4.70 – Сравнительная оценка показателей грибостойкости зол-уноса и геополимерных композитов на их основе

Таким образом, анализ данных по фитотоксичности и фунгицидности исследуемых геополимерных композитов позволяет сформулировать для них следующие закономерности и рекомендации:

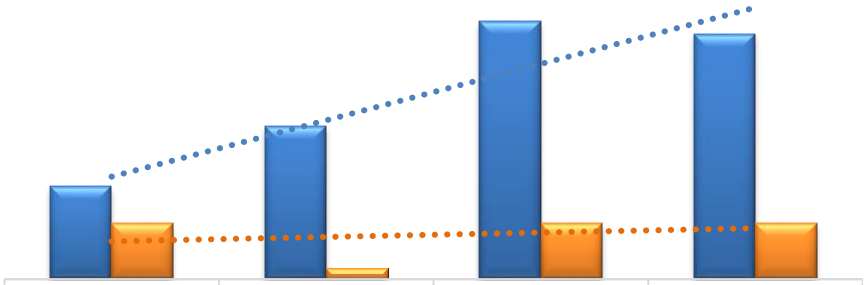
– для зол-уноса кислого состава с низкой реакционной способностью высокощелочное воздействие в процессе геополимерного синтеза инициирует увеличение фитотоксичного эффекта на представителей флоры за счет негативного влияния компонентов в составе зол, а также свободных катионов щелочного активатора. В свою очередь, щелочная активация кислых зол с высокой реакционной способностью, наоборот, приводит к снижению степени их фитотоксичности вплоть до его отрицательного эффекта, т.е. благоприятного воздействия на развитие растений за счет эффективной «консервации» агрессивных компонентов в составе композита;

– установлена четкая обратно пропорциональная зависимость между степенью реакционной способности золы-уноса и степенью фитотоксичности геополимерного композита на ее основе;

– выявлено, что щелочная активация исследуемых зол-уноса инициирует увеличение их фунгицидного эффекта (снижение интенсивности роста плесневых грибов) тем в большей степени, чем ниже реакционная способность используемой золы;

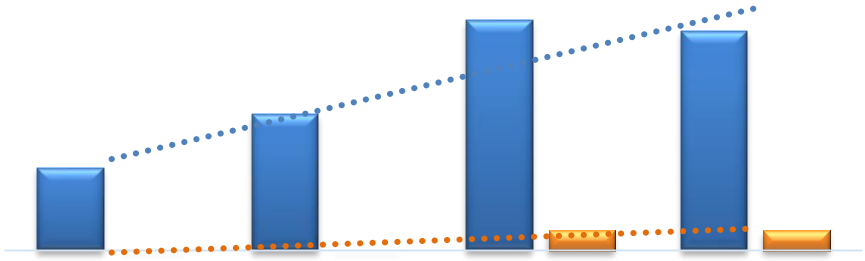
– выявлена низкая степень корреляционной зависимости между радиоактивностью зол-уноса по параметру ЕРН и биопозитивными характеристиками (фитотоксичность и фунгицидность) геополимеров на их основе;

а



	ЗУ (Новотроицкая ТЭС)	ЗУ (Троицкая ГРЭС)	ЗУ (Lafarge)	ЗУ (Matla)
ЕРН, Бк/кг	83,4	137,3	231,9	221
Грибостойкость, баллы	50	10	50	50

б



	ГПВ на ЗУ Новотроицкой ТЭС	ГПВ на ЗУ Троицкой ГРЭС	ГПВ на ЗУ Lafarge	ГПВ на ЗУ Matla
ЕРН, Бк/кг	83,4	137,3	231,9	221
Грибостойкость, баллы	0	0	20	20

Рисунок 4.71 – Взаимосвязь между параметром ЕРН и грибостойкостью для исследуемых геополимерных композитов

– отсутствие какого-либо значимого фитотоксичного эффекта со стороны исследуемых геополимерных композитов, а также проявления ими фунгицидных свойств дает потенциальную возможность применения материалов и изделий на их основе в условиях действия биокоррозии.

4.8 Выводы к главе 4

1. При проектировании составов геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного сырья аморфной структуры в виде низкокальциевых зол-уноса выявлен наиболее эффективный щелочной активатор – NaOH; подобраны рациональные составы немодифицированных геополимерных вяжущих на основе пяти видов зол, а также составы модифицированных вяжущих для трех видов модификаторов; установлен наиболее эффективный температурный режим консолидации для исследуемых геополимерных систем.

2. Проведено ранжирование исследуемых зол-уноса и используемых минеральных модификаторов по степени эффективности их применения в геополимерных системах.

3. Установлено положительное влияние повышенных температур на немодифицированные геополимерные вяжущие системы: высокотемпературное воздействие способствует более активному растворению алюмосиликатных компонентов в щелочной среде, что обеспечивает повышение эффективности протекания геополимерного синтеза и, как результат, упрочнения геополимерного каркаса (в определенном температурном диапазоне для каждой конкретной системы).

4. При оценке реологических особенностей установлены следующие закономерности:

– для немодифицированных геополимерных вяжущих: тип золы в аспекте ее гранулометрических и морфологических особенностей (дисперсность, форма зерен /конгломератов), а также концентрация щелочного активатора в совокупности оказывают определяющее влияние на тип течения геополимерной суспензии и диапазон значений эффективной вязкости в условиях применения сдвигающих нагрузок;

– для модифицированных геополимерных вяжущих используемые минеральные модификаторы не определяют тип течения, но в значительной степени влияют на показатели эффективной вязкости, тем больше, чем выше реакционная способность модификатора в условиях высокощелочного воздействия.

Установлен пластифицирующий эффект щелочного активатора в геполимерной вяжущей системе независимо от компонентного состава, проявляющийся в снижении эффективной вязкости и водопотребности.

5. На основании микроструктурного и рентгенофазового анализов установ-

лены следующие закономерности для геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного сырья аморфной структуры:

– ответственным за формирование прочного и плотного геополимерного каркаса является наличие и концентрация щелочеалюмосиликатной аморфной фазы и кристаллических минеральных обвариваний группы полевых шпатов и цеолитов, как продуктов геополимеразиционного процесса;

– более рыхлая и слабая структура типична для геополимерных систем на основе низко реакционно активных зол, что вызвано доминирующим образованием метастабильных натриевых кристаллических структур, что значительно ингибирует геополимеризационные химические процессы: формирование щелочеалюмосиликатного геля с последующей его цеолитизацией;

– высокотемпературное воздействие способствует повышению эффективности фазо- и минералообразования в исследуемых немодифицированных вяжущих системах по геополимерному сценарию;

– при условии минеральной модификации геополимерной вяжущей системы в процессе ее консолидации имеет место проявление эффекта суперпозиции в виде одновременной реализации двух независимых механизмов структурообразования;

– в случае портландцемент-модифицированного геополимерного вяжущего в условиях низкотемпературной эксплуатации, а также в виде интенсификации геополимеризационного процесса за счет одновременному повышению реакционной способности отдельных видов алюмосиликатных компонентов в составе вяжущего в условиях высокотемпературного воздействия.

6. При изучении фитотоксичности и фунгицидности геополимерных композитов на основе рассматриваемых зол-уноса было выявлено следующее:

– установлена обратно пропорциональная зависимость между степенью реакционной способности золы-уноса и степенью фитотоксичности геополимерного композита на ее основе: чем выше реакционная способность золы в условиях геополимерного синтеза, тем ниже негативный фитотоксичный эффект, благодаря эффективной «консервации» агрессивных компонентов в составе геополимерного композита;

– выявлено, что снижение реакционной способности золы-уноса приводит к увеличению фунгицидного эффекта геополимерной системы на ее основе.

5 ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

В главе 1.2 диссертации была определена актуальность, а в главе 4 – целесообразность применения техногенных представителей алюмосиликатов в качестве сырья для синтеза геополимерных композитов с позиции эксплуатационной, экономической и экологической эффективностей. Однако, наряду с неоспоримыми преимуществами использования техногенного сырья при производстве не только щелочеактивированных, но и других видов строительных материалов, имеет место существенный недостаток, а именно, непостоянство компонентного (химического и фазово-минерального) состава и его варьирование в весьма широких пределах. Основной причиной этого непостоянства, как правило, выступают особенности (параметры) технологического процесса получения этой категории сырья. Этот факт, не смотря на ряд неоспоримых положительных аспектов, значительно ограничивает область применения промышленных отходов. Кроме того, проводимые исследования с использованием техногенного сырья, из-за различий в специфике его получения, носят преимущественно локальный характер с точки зрения его генетических особенностей и, как следствие, эксплуатационных параметров синтезируемых геополимерных материалов.

В этом контексте использование природного сырья имеет значительное преимущество, по сравнению с техногенным аналогом.

Учитывая выше сказанное, на этом этапе исследования была обоснована эффективность использования одного из представителей природных алюмосиликатов – перлита (месторождение и характеристики этого алюмосиликата подробно изучены и описаны в главе 3) в качестве основного сырья при синтезе немодифицированных (глава 5.2) и модифицированных (глава 5.3) геополимерных вяжущих, по аналогии с исследованиями, проставленными в главе 4 – на основе техногенного сырья на примере зол-уноса ТЭС.

5.1 Подбор составов геополимерных вяжущих

Несмотря на то, что в главах 4.1–4.3 осуществлялся подбор составов геопо-

лимерного вяжущего, были выявлены наиболее подходящие компоненты, их соотношение и условия консолидации, важно помнить, что среди ключевых характеристик, определяющих эффективность синтеза геополимеров являются параметры ФРГ алюмосиликатного сырья, описанные в главе 2.3 и, в частности, его степень кристалличности. В свою очередь, влияние степени кристалличности алюмосиликатных прекурсоров в процессе геополимерного синтеза обусловлено ее обратно пропорциональной зависимостью к степени растворимости алюмосиликатной составляющей в высокощелочной среде активатора т.е. ее реакционной способностью по отношению к активирующему щелочному агенту. Кроме того, важно учитывать химический состав алюмосиликатного прекурсора, который, в совокупности с тем или иным активирующим агентом, должен в последствии обеспечить требуемые стехиометрические соотношения (как в химическом, так и в структурном аспектах) в системе основных оксидов «SiO_2–Al_2O_3–MeO», описывающих геополимерную матрицу. В этой связи, такая порода как перлит с преимущественно щелочеалюмосиликатным химическим составом (SiO_2 – 70–75 %; Al_2O_3 – 12–18 %; K_2O – до 5 %; Na_2O – до 4 %) и со скрытокристаллической структурой, является потенциальным сырьем для эффективного получения геополимеров.

Отличительной особенностью перлита, как природного источника сырья, по сравнению с техногенными алюмосиликатными аналогами кислого состава (на примере зол-уноса, представляющих собой порошкообразные материалы разной дисперсности), является то, что в исходном состоянии это массив в залежах месторождения, который добывается в виде крупных глыб и затем дробится в зависимости от необходимой крупности или дисперсности.

Таким образом, изменяя размер частиц перлита и выбирая соответствующий щелочной активатор, можно получать геополимерные пасты и композиты с различными характеристиками и, как результат, с разной функциональной направленностью.

5.1.1 Подбор щелочного активатора для алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры

С учетом вышеописанных закономерностей эффективного синтеза геополимеров, первостепенной задачей при подборе составов геополимерного вяжущего

на основе алюмосиликатного сырья со скрытокристаллической структурой был выбор наиболее пригодного щелочного активатора как для используемого в рамках работы перлита, в частности, так и для алюмосиликатного сырья с рассматриваемыми структурно-морфологическими особенностями, в целом. В качестве критерия пригодности щелочного активатора по отношению к перлиту была выбрана эффективность (интенсивность и полнота протекания) структурообразующих процессов и, как следствие, основные эксплуатационные характеристики консолидированного геополимерного камня. Для реализации экспериментальной части, в качестве потенциально рассматриваемых активирующих прекурсоров, обеспечивающих высокощелочную среду (pH≥13) в водном растворе в течение продолжительного времени, достаточного для наиболее полного протекания необходимых химических процессов, были использованы четыре представителя активаторов различного происхождения, отобранные на основании литературного анализа, произведенного в главе 1.2 диссертации. Среди выбранных активаторов – щелочи NaOH и KOH, а также соли щелочных металлов: Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Характеристики используемых активирующих агентов

Наименование	Истинная плотность, г/см^3	Растворимость, г/100 мл	Количество примесей, % масс
NaOH	2,13	108,7	1,5
KOH	2,1	117,9	0,5
Na_2SiO_3	2,6	18,8	–
Na_2CO_3	2,5	21,8	1

В качестве подтверждения обоснованности выбора используемых активирующих агентов, следует отметить, что в исследовании [427] была выявлена возможность обеспечения насыщенных водных растворов из компонентов NaOH, KOH, Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 (в отдельности), что является хорошей предпосылкой активного растворения алюмосиликатной составляющей стеклофазы/рентгеноаморфной фазы и ее последующей диссоциации до элементарных кластеров -SiO_2- и -Al_2O_3-, которые, в свою очередь, являются отправными минерало- и структурообразующими элементами конечной геополимерной матрицы.

Перед описанием полученных экспериментальных результатов, важно отметить основные правила применения щелочного активатора при активации алюмосиликатного прекурсора (независимо от его структурных характеристик) в процессе геополимерного синтеза, продиктованные опытом ранее проводимых исследований [195, 427]:

– введение щелочного активирующего агента в твердофазную алюмосиликатную субстанцию более предпочтительно осуществлять в виде его водного раствора, нежели в сухом состоянии. Такой подход позволяет обеспечить: наиболее полное растворение щелочного активатора и максимально равномерное его распределение по поверхности частиц алюмосиликата. В результате формируется в высокой степени однородная щелочеалюмосиликатная суспензия;

– содержание воды в составе щелочеалюмосиликатой вяжущей системы должно обеспечиваться на минимально необходимом уровне, поскольку вода требуется лишь для растворения щелочного активатора, а также формирования подвижности компонентов сырьевой смеси для ее гомогенизации при перемешивании, но не участвует в структурообразующих процессах. Кроме того, увеличение концентрации растворителя, т.е. воды в щелочном растворе, неминуемо ведет к снижению концентрации растворяемого вещества, т.е. щелочного компонента. Это, в свою очередь, способствует смещению pH-показателя реакционной среды в сторону слабой щелочности, что негативно отражается на эффективности процессов геополимеризации. Совокупный анализ вышеописанных правил позволяет выдвинуть гипотезу, заключающуюся в том, что наиболее предпочтительным щелочным активатором для геополимерного синтеза будет являться тот, который обеспечивает максимальную растворимость в меньшем количестве растворителя (воды) при прочих равных условиях. Так, на основании выдвинутой гипотезы, а также с учетом характеристик для используемых активирующих агентов (таблица 5.1), следует предположить, что наиболее высокой активирующей способностью по отношению к алюмосиликатному прекурсору будут обладать щелочи NaOH и KOH, благодаря их наиболее высоким показателям растворимости в единице объема растворителя (среди рассматриваемых представителей активаторов): 108,7 г/100 мл и 117,9 г/100 мл, соответственно. В свою очередь, соли: силикат натрия и карбонат натрия – об-

ладают наименьшей растворимостью из выбранных активаторов при прочих равных условиях: 18,8 г/100 мл и 21,8 г/100 мл, соответственно.

С целью подтверждения/опровержения выдвинутой гипотезы на этом этапе исследования были приготовлены образцы перлитовых геополимерных вяжущих разного состава, отличающиеся типом активирующего агента[1]. В аспекте обеспечения бóльшей наглядности результатов эксперимента, для активации щелочными агентами различной природы применялся перлит, измельченный в шаровой мельнице (в течение 2,5 часов) до высокой дисперсности ($S_{уд}$ = 567 м^2/кг).

В соответствии с вышеописанными правилами использования щелочных агентов, тонкодисперсный перлит затворялся водными растворами активаторов.

Свежеприготовленные и заформованные геополимерные пасты твердели до момента их испытания по следующему режиму: выдержка в естественных условиях в течение 24 часов → тепловая сушка в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течении 24 часов → охлаждение до комнатной температуры и расформовка → выдержка в естественных условиях до момента испытания.

В качестве параметров, выбранных для количественной оценки эффективности исследуемых щелочных активаторов, были выбраны значения предела прочности при сжатии для консолидированных геополимерных паст. Кроме того, изучение особенностей кинетики твердения экспериментальных составов осуществлялось путем определения их прочностных характеристик в разном возрасте: 3, 7, 14 и 28 суток. Полученные зависимости графически отображены на рисунке 5.1.

На основании полученных графических закономерностей (рисунок 5.1), показатели компрессионной прочности (или предела прочности при сжатии) геополимерных паст, синтезированных на основе солей щелочных металлов Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 не достигли 1 МПа в течение всего экспериментального периода твердения, т.е. кинетика набора прочности для этих составов не прослеживается.

---

[1]Результаты описываемых исследований отражены в работах: *Кожухова, Н.И.* Особенности структурообразования геополимерной вяжущей системы на основе перлита с использованием различных видов щелочного активатора / Н.И. Кожухова, Р.В. Чижов, И.В. Жерновский, В.И. Логанина, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2016. – № 3. – С. 61–64; *Kozhukhova, N.I.* Structure formation of geopolymer perlite binder vs. type of alkali activating agent / N.I. Kozhukhova, R.V. Chizhov, I.V. Zhernovsky, V.V. Strokova // International Journal of Pharmacy & Technology. – 2016. – Vol. 8. – № 3. – P. 15338–15348.

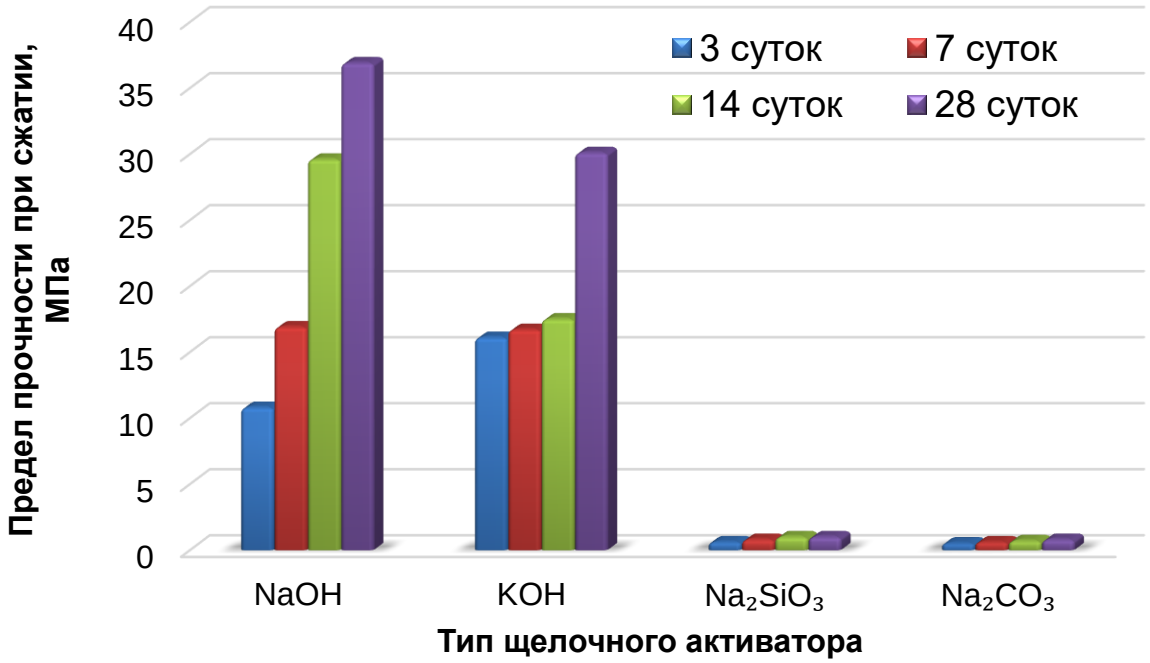


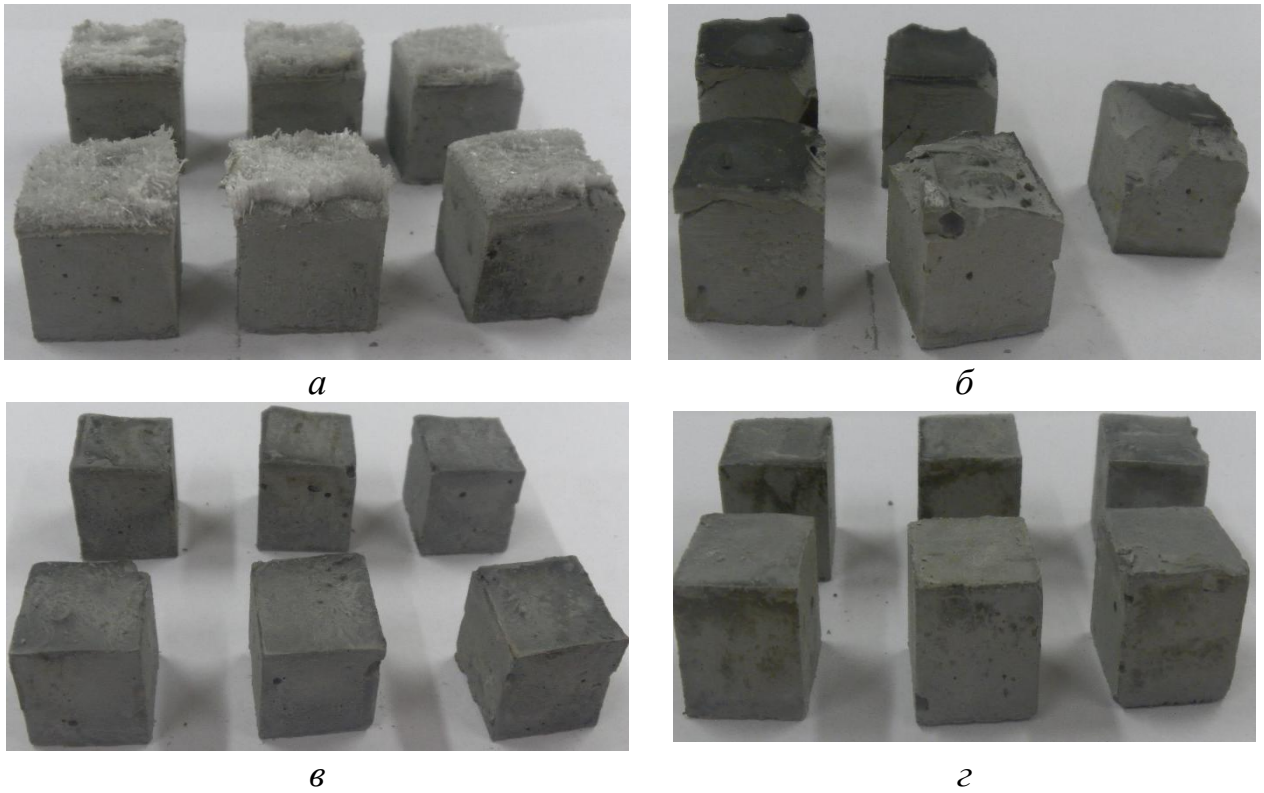
Рисунок 5.1 – Прочностные характеристики перлитовых геополимерных вяжущих в зависимости от состава и времени твердения

В свою очередь, в сторону больших значений по показателям прочности заметно отличаются составы, активированные щелочами NaOH и KOH, достигающие компрессионной прочности в 28-суточном возрасте 36,9 МПа и 30,1 МПа, соответственно. Интересен тот факт, что при более высокой степени растворимости, а также при равной силе щелочности катиона (элементы Na^+ и K^+ находятся в одной группе таблицы Д. Менделеева), щелочь KOH формирует менее прочный геополимерный каркас по сравнению с щелочью NaOH. Одной из причин этого несоответствия, как и в случае с геополимерными системами на основе зол-уноса ТЭС (глава 4.1.1) может быть разница в радиусах атомов Na^+ и K^+: 1,89 Å и 2,36 Å, соответственно. Так, размер атома Na^+, вероятно, характеризуется более высокой совместимостью с формирующейся структурой геополимерного каркаса в размерно-атомном аспекте, по сравнению с более крупным атомом K^+. Кроме того, характеры кинетики набора прочности для геополимерных паст, активированных этими щелочами, также отличаются между собой. Так, для геополимеров на основе NaOH имеет место равномерный набор прочности во времени: 3 суток (10,8 МПа) → 7 суток (16,9 МПа) → 14 суток (29,6 МПа) → 28 суток (36,9 МПа), т.е. на каждом контролируемом временно́м участке прирост компрессионной прочности составляет ≈ 25 %.

В то же время, кинетика набора прочности для геополимерного состава на

основе KOH имеет следующую тенденцию: 3 суток (16,1 МПа) → 7 суток (16,7 МПа) → 14 суток (17,5 МПа) → 28 суток (30,1 МПа), т.е. ≈ 54% от 28-суточной прочности образцы набирают в первые трое суток твердения с последующим «замиранием» на временно́м промежутке от 3 до 14 суток. Оставшиеся 42 % прочности твердеющее вяжущее набирает в последние 14 суток твердения.

Одновременно с контролем прочностных показателей, для экспериментальных образцов перлитовых геополимерных паст осуществлялся визуальный анализ, который позволил выявить присутствие на поверхности образцов, активированных солью Na_2CO_3, хрупкого слоя прозрачных кристаллических формирований в виде друз, которые, с большой долей вероятности, представляют собой продукты высолообразования (рисунок 5.2, а).



а *б* *в* *г*

Рисунок 5.2 – Образцы-кубы перлитовых геополимерных паст, активированных: *а* – Na_2CO_3; *б* – Na_2SiO_3; *в* – NaOH; *г* – KOH

В то же время, наличие подобного рода формирований на поверхности геополимерных образцов с использованием Na_2SiO_3, NaOH и KOH обнаружено не было (рисунок 5.2, б–г). Совокупный анализ прочностных показателей геополимерной пасты на основе Na_2CO_3 (рисунок 5.1) и визуальный анализ соответствующих образцов-кубов позволяет предположить, что образовавшиеся поверхностные высолы являются результатом неэффективного взаимодействия перлитовых частиц с

активирующим щелочным агентом.

На сновании полученных экспериментальных данных можно говорить о подтверждении выдвинутой гипотезы относительно эффективности щелочного активатора в процессе геополимерного синтеза. Однако, следует отметить лишь частичную корреляцию между показателями растворимости исследуемого щелочного активатора и прочностными показателями геополимерных паст на его основе (см. таблицу 5.1 и рисунок 5.1), поэтому растворимость активатора не следует считать единственным параметром, определяющим эффективность геополимерного синтеза.

С точки зрения практического применения, полученные экспериментальные данные по прочности позволили установить, что наиболее предпочтительными активирующими агентами для рассматриваемого представителя алюмосиликата как прекурсора для геополимерных систем являются щелочи NaOH – в большей степени, и KOH – в меньшей степени, что, вероятно, вызвано высокой степенью из растворимости в водном растворителе, а также достаточной размерно-атомной совместимостью со структурой формируемого геополимерного каркаса. В свою очередь, соли Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 проявили себя по отношению к рассматриваемому алюмосиликату как неэффективные активирующие агенты.

5.1.2 Подбор технологических параметров синтеза геополимерных вяжущих

Подбор параметров термической обработки

Важно отметить, что среди ранее отмеченных технологических параметров, отвечающих за эффективность синтеза геополимерных систем, также следует выделить температурно-влажностные особенности протекания процесса твердения геополимерных суспензий. Проведенный в главе 2.4.1 литературный обзор позволил выявить, что воздействие повышенной температуры в процессе твердения геополимерной пасты способно активировать химические процессы синтеза, а именно: растворение твердофазного компонента в реакционной среде, образование геополимерного геля, «сшивка» элементарных единиц в единую структуру и др.

Однако, с учетом специфики протекания геополимерного синтеза, формулировка для параметра «воздействие повышенной температуры» или «температурная

обработка» требует уточнения в данном контексте. Поскольку вода, вводимая в состав щелочеалюмосиликатной (геополимерной) суспензии на стадии ее приготовления, не участвует, непосредственно, ни в растворении алюмосиликатного компонента, ни в формировании структурного каркаса, а лишь выступает в качестве реакционной среды, обеспечивающей диффузионные процессы и, как следствие, равномерное распределение всех составляющих компонентов по объему вяжущей системы, то присутствие H_2O в составе суспензии на стадии отверждения нежелательно по причине ее ингибирующего эффекта по отношению к необходимым геополимеризационным процессам. В связи с этим, наиболее предпочтительными параметрами консолидации геополимеров (с точки зрения формирования структуры, а также прочностных и иных эксплуатационных характеристик) является температурное воздействие при минимальной атмосферной влажности или ее полного отсутствия, что подтверждается некоторыми исследованиями [428, 429] и обеспечивается в условиях термической сушки. Однако, в литературе предлагается довольно широкий температурный диапазон для реализации геополимерного синтеза: от 40 до 120 ^oC.

С целью подтверждения / опровержения выше озвученного предположения, а также для выявления наиболее предпочтительной температуры для рассматриваемой перлитовой геополимерной системы, на этом этапе исследования были подготовлены образцы геополимерных паст с использованием отобранных в главе 5.1.1 щелочных активаторов: KOH и NaOH, при разной их концентрации в составе вяжущего. С целью оценки степени влияния разных температур, используемых при термической сушке, показатели предела прочности при сжатии и изгибе в 28-суточной возрасте, были выбраны как количественные индикаторы наиболее эффективной комбинации параметров «тип активатора – концентрация активатора – температура термической сушки». Также, для выявления степени влияния разных температур, используемых при термической сушке, в качестве контроля были использованы показатели прочностей для экспериментальных составов, твердевших в естественных условиях до их испытания ($t \approx 25\ ^oC$, относительная влажность 36–38 %).

Полученные результаты эксперимента в числовой и графической интерпретациях предоставлены в таблице 5.2 и на рисунке 5.3, соответственно.

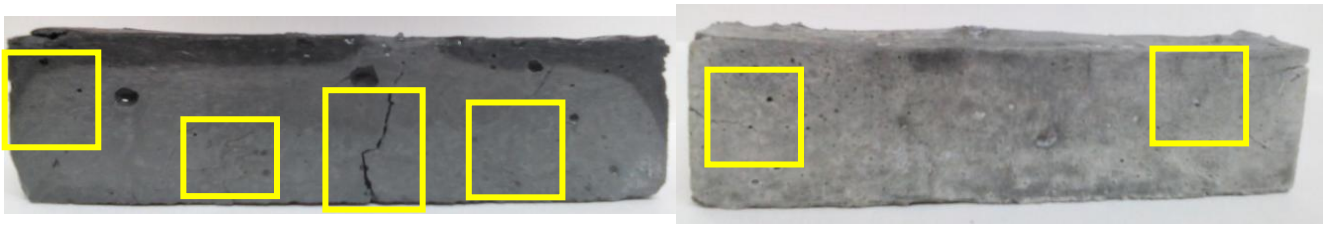
Таблица 5.2 – Прочностные характеристики перлитовых геополимеров в зависимости от компонентного состава и температуры термической сушки

№ п/п	Контролируемый параметр	Прочностные характеристики геополимерных паст, МПа														
		Температура термической сушки, °С														
		25	65	70	75	80	25	65	70	75	80	25	65	70	75	80
		Концентрация активирующего агента, %														
		12					15					18				
NaOH																
1.	$R_{сж}$	11,6	17,8	22,4	18,7	12,3	14,5	27,8	36,9	21,2	16,6	20,5	30	29,3	24,4	17,6
2.	$R_{изг}$	0	2,1	2,1	1,8	0,2	0,1	2,2	2,7	1,9	0,3	0,6	2,2	2,6	1,8	0,4
KOH																
3.	$R_{сж}$	7,6	20,1	25,7	18,7	11,8	9,2	21,1	30,,1	20,1	13,9	17	20,9	21,7	21	15,2
4.	$R_{изг}$	0	1,3	1,2	1,1	0	0,2	1,3	1,4	1,3	0,2	0,7	1,3	1,4	1,2	0,1

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что для обоих типов щелочного активатора при разных температурах термической сушки наблюдаются колебания прочностей в широком диапазоне, даже в пределах одной концентрации щелочного агента. Тем не менее, независимо от типа используемой щелочи, и ее концентрации в составе геополимерной пасты, наиболее эффективным с точки зрения прочностных показателей является температурный диапазон 65–75 °С.

При этом, интересно отметить тот факт, что в условиях атермального твердения геополимерные пасты с использованием обеих щелочей, способны достигать прочности на сжатие до 20,5 МПа и 17 МПа, т.е. со значительно более высокими значениями для паст, активированных NaOH и KOH, соответственно, по сравнению с геополимерами на основе зол-уноса как алюмосиликатов с более реакционно активной аморфной структурой (глава 4.1.2), значения прочности на сжатие для которых в 28-суточном возрасте не превысили 2 МПа. Этот факт подтверждает име-

ющиеся литературные данные [430, 431] о возможности эффективного синтеза геополимеров без применения температурной обработки.



а *б*

Рисунок 5.3 – Визуальная оценка перлитовых геополимерных образцов после термической сушки при 80 °С, активированных: *а* – KOH; *б* – NaOH

Согласно данным таблицы 5.2, использование термической сушки при температуре, превышающей порог в 70–75 °С оказывает деструктивный эффект, который проявляется в довольно резком снижении сопротивления исследуемых геополимерных составов к воздействию сжимающих и, в особенности, изгибающих нагрузок; а также в нарушении целостности поверхности экспериментальных образцов (в форме образования трещин и сколов) и искажении их геометрии (рисунок 5.3). Важно отметить, что эта закономерность справедлива для обоих используемых активирующих агентов.

Оценивая динамику изменения прочностных характеристик перлитовых геополимеров в наиболее эффективном диапазоне температур, прослеживается устойчивая тенденция к повышению прочности на изгиб и на сжатие. Так, по сравнению с контрольными образцами, твердевшими в атермальных условиях (25 °С), максимальные значения прироста прочности на сжатие и на изгиб для геополимеров, активированных NaOH, наблюдаются при концентрации щелочи 15 % и температуре термической сушки 70 °С и составляют 176 % и 260 %, соответственно. Аналогичные показатели для геополимеров, активированных KOH, имеют место при аналогичных параметрах и составляют 214 % и 60 %, для прочности на сжатие и изгиб, соответственно.

В то же время, несмотря на широкий диапазон вариаций по компрессионной прочности, изменение температуры термической обработки практически не оказы-

вает влияния на устойчивость перлитовых геополимерных паст к воздействию сгибающих нагрузок, независимо от типа щелочного активатора, даже в наиболее эффективном диапазоне температур 65–75 °С. Так, колебания по показателям прочности на изгиб не превышают 2 %. Однако, повышение температуры термической сушки выше 75 °С способствует резкому снижению устойчивости к изгибающим нагрузкам до 84 % для обоих видов щелочных активаторов, достигая прочностных показателей, сопоставимых для аналогичных составов, твердеющих в атермальных условиях (таблица 5.2).

На следующем этапе исследований была предпринята попытка выявления кинетики и характера изменения прочности перлитовых геополимеров во времени. Для этого были использованы составы вяжущих на основе обоих щелочей, полученные при соблюдении следующих наиболее эффективных параметров: концентрация щелочи – 15 %; температура термической сушки – 70 °С. Для возможности установления влияния термической обработки на характер формирования прочностного геополимерного каркаса во времени, аналогичный эксперимент был реализован для этих же составов вяжущих, но твердеющих в атермальных условиях. Контрольными точками измерения прочностных показателей (предел прочности при сжатии) были взяты: 3, 14 и 28 суток (рисунок 5.4).

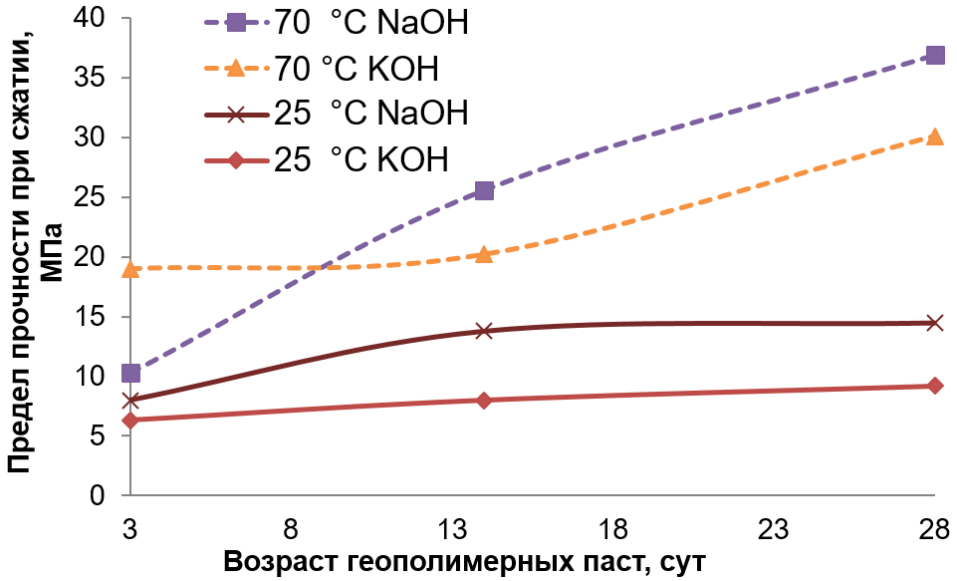


Рисунок 5.4 – Кинетика и характер изменения предела прочности при сжатии перлитовых геополимеров во времени при разных температурах твердения

Анализ экспериментальных данных, отраженных на рисунке 5.4, продемонстрировал, что в возрасте 3 суток все составы набрали расформовочную прочность от 6.3 МПа до 19 МПа, при твердении в атермальных условиях и в условиях термической сушки, соответственно. Причем, 3-х суточная прочность KOH-активированного геополимера атермального твердения сопоставима с аналогичным значением для NaOH-активированного геополимера, отверждаемого при температуре 70 °С: 8 МПа и 10,3 МПа, соответственно. При этом, уже в 3-суточном возрасте образцы, активированные NaOH и KOH, твердеющие при ≈ 25 ºС, достигают 55 % и 70 % от 28-суточной прочности, соответственно; а в 14-суточном возрасте – 95 % и 88 %, соответственно. Таким образом можно отметить аналогичную тенденцию в кинетике набора прочности для геополимеров атермального синтеза, активированных обеими щелочами.

В тоже время, для геополимерных составов, твердеющих при температуре 70 °С, наблюдается отличный от «атермальных» аналогов характер набора прочности. Кроме того, кривые «температурных» составов отличаются между собой. Так, геополимер, активированный NaOH, в 3-х суточном возрасте демонстрирует лишь 35 % от 28-суточной прочности, а после 14 суток твердения наблюдается резкий скачок в прочности, обеспечивая тем самым более 85 % от 28-суточной прочности, т.е. наиболее интенсивное структурообразование для этого состава происходит во временно́м промежутке 3–14 суток.

В то же время, геополимер, активированный KOH, в 3-х и 14-ти суточном возрасте обеспечивает 62 % и 64 % от 28-суточной прочности, соответственно, т.е. на этом временно́м участке набора прочности не происходит. Оставшиеся 36 % прочности этот состав набирает в следующие 14 суток. Таким образом, для KOH-активированного геополимера основные структурообразующие процессы протекают в первые 3 суток после формования, а также в последние 14 суток.

Подбор помольного агрегата для алюмосиликатного сырья – перлита

Принято считать, что любой компонент, содержащийся в составе единой композиционной системы в аспекте строительного материаловедения, независимо от степени его значимости, вносит определенный вклад в характеристики конечного продукта либо при реализации собственного функционального потенциала, либо в

синергетической связке с другими составляющими композиционной системы.

Причем, компонентный состав может формироваться не только напрямую, т.е. путем целенаправленного введения необходимых сырьевых материалов в композитную смесь, но и косвенно, т.е. в качестве побочных продуктов на разных стадиях технологического процесса, начиная от пробоподготовки и заканчивая условиями производства конечного продукта.

В главе 3.1 диссертации, где производилась оценка эффективности диспергации перлита в разных мелющих агрегатах, установлено, что наиболее пригодной для перлита, с позиции интенсивности диспергирования в единицу времени, проявила себя мельница планетарного типа измельчения. Но, наряду с диспергирующей эффективностью, в процессе помола было выявлено образование намола металлической компоненты от мелющих тел и футеровки мельницы, которая, в итоге, входит в состав измельчаемой перлитовой субстанции с концентрацией до 1,47 %, придавая ей серый металлический оттенок (см. главу 3.1, рисунок 3.8). В этой связи, следует предполагать, что довольно высокое содержание намола в составе перлитового сырья может оказывать влияние на структурообразование, процессы консолидации и, как результат, на эксплуатационные характеристики конечного геополимерного композита.

Данные предположения небезосновательны, и базируются на опыте научных изысканий, направленных на изучение влияния продуктов намола от диспергирующих агрегатов с металлической футеровкой или мелющих тел на структурные изменения и микроструктурные характеристики компонентов железистых кварцитовых хвостов обогащения [432].

В работе [433] было установлено, что катионы железа, присутствующие в составе геополимерного вяжущего, выступают в качестве инертного компонента и не участвуют в процессах геополимеризации. Другими словами, чем выше концентрация катионов железа в щелочеалюмосиликатной системе, тем ниже реакционная активность вяжущего в целом, которая в значительной степени отражается на прочностных характеристиках геополимерного камня. Следовательно, логично предположить, что увеличение концентрации катионов железа в щелочноалюмосиликатной вяжущей системе будет способствовать снижению интенсивности протекания геополимерного синтеза за счет присутствия инертного компонента.

В исследовании щелочно-активируемых вяжущих веществ [59] отражена гипотеза о том, что химическая валентность и координационное число Fe-катионов могут влиять на степень их значимости в формировании структуры геополимерной вяжущей системы. Поэтому катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} с координационным числом 5 в щелочно-активированной алюмосиликатной системе действуют так же, как катионы щелочных металлов, служащие щелочными активаторами. При этом катионы Fe^{3+} с координационным числом 4 действуют аналогично катионам Al^{3+} и участвуют в структурообразовании.

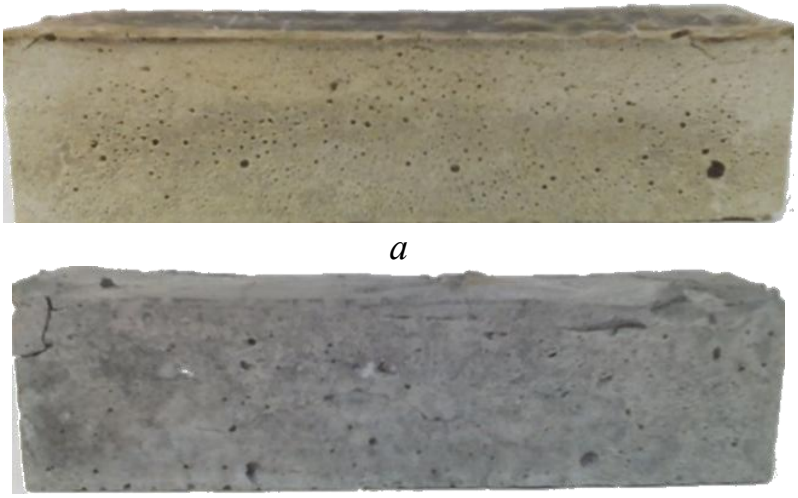
Однако, следует учитывать тот факт, что образующийся в рамках настоящего исследования металлический намол, представляет собой не чистое железо, а находится в форме оксида, влияние которого в геополимерных системах в настоящее время практически не исследовано учеными.

Таким образом, на основании отсутствия научных представлений о роли и влиянии оксида железа на эффективность геополимерного синтеза, следующим этапом работы было изучение структурных и прочностных характеристик перлитовых геополимеров, содержащих металлический намол в оксидной форме[2]. Для проведения эксперимента были подготовлены две серии геополимерных паст, активированных 15-% водными растворами щелочей NaOH и KOH, выявленных в главе 5.1.1 как наиболее эффективные для рассматриваемых геополимерных систем. Первая серия образцов была заформована с использованием перлита, диспергированного в планетарной мельнице, обеспечивающей металлический намол; вторая серия – на основе перлита, измельченного в шаровой мельнице. В обоих помольных агрегатах перлит измельчался до примерно равной дисперсности: $S_{уд} \approx 560–570$ м^2/кг. Консолидация заформованных серий геополимерных паст осуществлялась в условиях термической сушки в лабораторном сушильном шкафу по

[2]Некоторые экспериментально-аналитические результаты данного исследования отражены в работах: *Кожухова, Н. И.* Роль железосодержащего компонента в составе перлитового геополимера на его фазовые и структурные трансформации / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновская, А.В. Череватова, К.Г. Соболев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 2. – С. 126-133. – DOI 10.34031/2071-7318-2020-5-2-126-133; *Kozhukhova, N.I.* Influence of Fe component from milling yield on characteristics of perlite based geopolymers / N.I. Kozhukhova, I.V. Zhernovsky, M.S. Lebedev, K. Sobolev // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 560. – 012148. DOI: 10.1088/1757-899X/560/1/012148.

следующему режиму (с учетом данных таблицы 5.2): предварительная выдержка в естественных (атермальных) условиях и относительной влажности в течение 24 часов → подъем температуры в течение 2–2,5 часов → изотермическая выдержка в сушильном шкафу при 70 °С в течение 24 часов → охлаждение и расформовка → дальнейшее твердение в естественных (атермальных) температурных условиях и относительной влажности до момента испытания в возрасте 28 суток.

Следует отметить, что анализ экспериментальных образцов после стадии расформования продемонстрировал различия между ними не только в цветовом аспекте, но и по степени целостности поверхности, а также по сохранности геометрических параметров (рисунок 5.5).



а

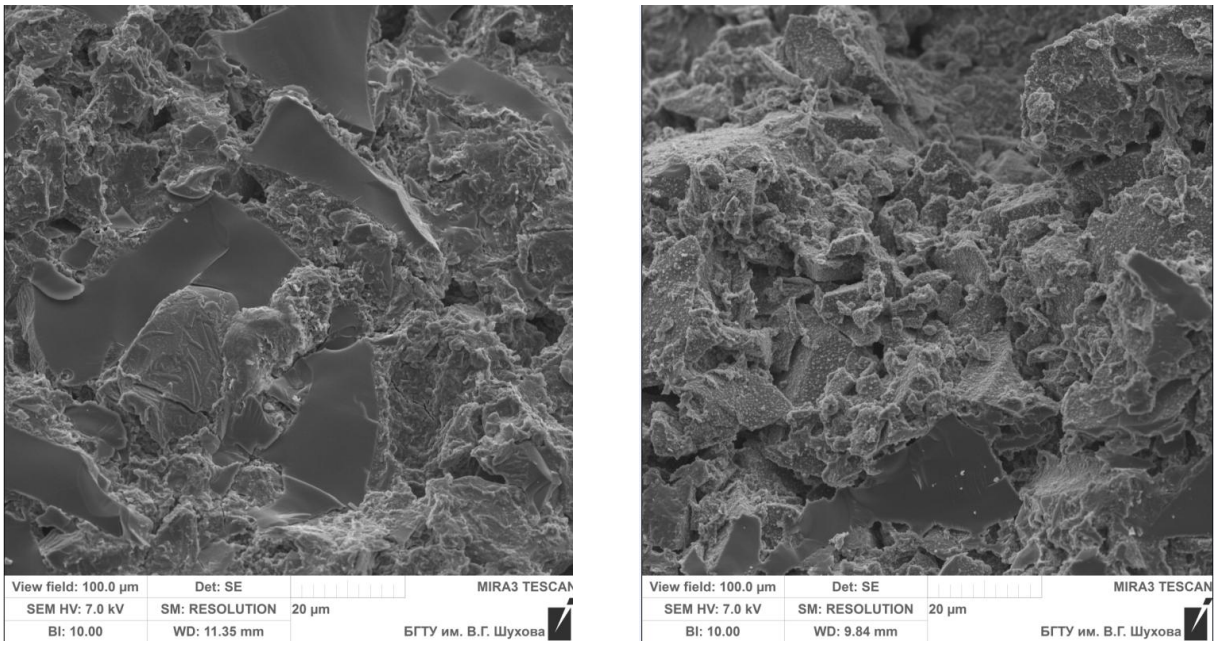
б

Рисунок 5.5 – Визуальная оценка образцов перлитовых геополимерных паст, активированных NaOH:
а – без железистого компонента; *б* – с железистым компонентом

При этом наблюдается значительная схожесть показателей по выше отмеченным критериям для паст на основе обоих видов используемых для активации щелочей, поэтому на рисунке 5.5 приведена визуализация наиболее представительных образцов, активированных NaOH. Так, образцы, содержащие в своем составе железистый компонент, демонстрируют серую окраску, поверхностные трещины и сколы, а также искажение строгой геометрии габаритных размеров (рисунок 5.5, б), по сравнению с образцом без металлического намола (рисунок 5.5, а).

В свою очередь, анализ РЭМ-изображений, полученных на свежих сколах

экспериментальных геополимерных образцов, продемонстрировал более компактную и монолитную микроструктуру геополимерного камня, не содержащего железистый компонент (рисунок 5.6, а) по сравнению с аналогом с металлическим намолом в составе перлита (рисунок 5.6, б).



а *б*

Рисунок 5.6 – Микроструктурные особенности перлитовых геополимерных паст, активированных NaOH:
а – без железистого компонента; *б* – с железистым компонентом

Это может быть ассоциировано с разницей в структурных характеристиках исходных компонентов и их гидратов. Так, результаты РФА-анализа консолидированных геополимерных паст (рисунок 5.7) показали, что металлическое железо или Fe-компонент, содержащееся в механоактивированном перлите, в процессе щелочной активации активно вступает во взаимодействие с молекулами воды или гидроксид ионом OH^- с образованием Fe-гидратных фаз в виде минеральной фазы берналита $Fe(OH)_3(H_2O)_{0,25}$. В свою очередь, объем ячейки сформированного гидратного образования – берналита $Fe(OH)_3(H_2O)_{0,25}$, в 18 раз превышает объем исходного металлического железа, образованного в результате намола (таблица 5.3). При этом, незначительное увеличение рыхлости структуры (рисунок 5.6, б) при столь значительном увеличении объема вновь образованных фаз можно объяс-

нить лишь малым количеством исходного железистого компонента в составе диспергированного перлита (≈ 1,47 %, см. главу 3.1, таблица 3.7).

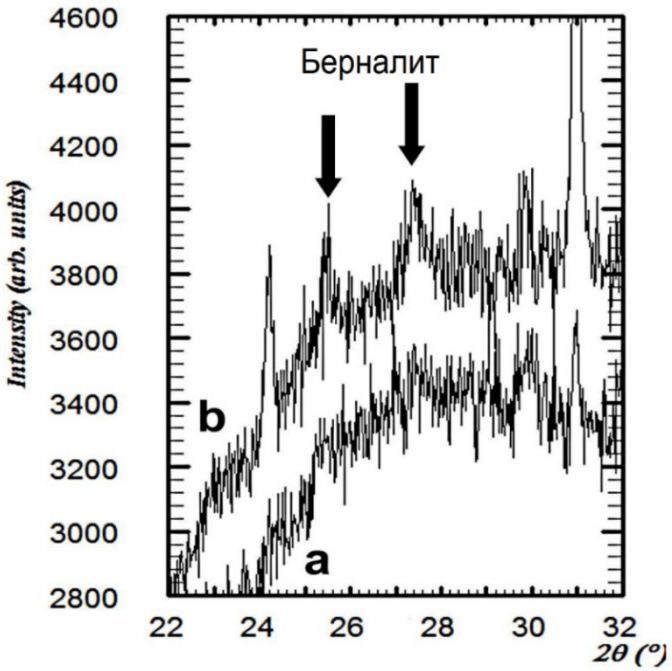


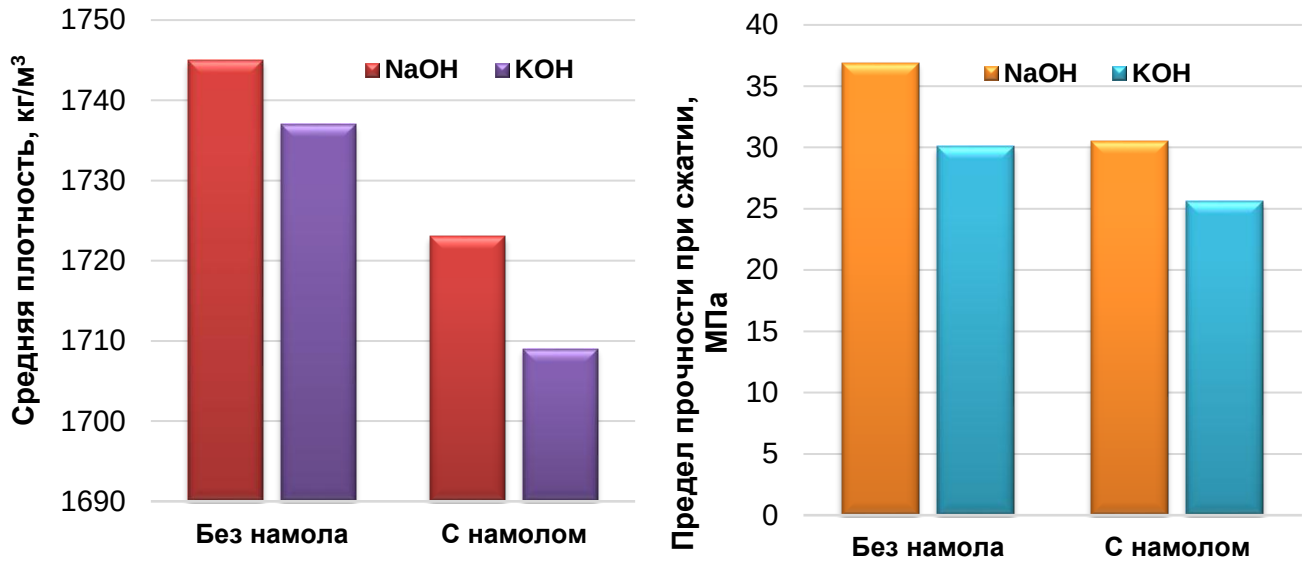
Рисунок 5.7 – РФА-анализ консолидированных перлитовых геополимерных паст: а – без Fe-компонента; б – с Fe-компонентом

Таблица 5.3 – Кристаллографические особенности железистых компонентов

Вид Fe-компонента	Параметры кристаллической решетки			
	Объем элементарной ячейки, Fe-содержащей фазы, Å^3	Число атомов в ячейке	Объем элементарной ячейки приходящийся на 1 атом Fe, Å^3	Размер кристаллита, нм
α-Fe	23,55	2	12	16
берналит $Fe(OH)_3(H_2O)_{0,25}$	431,05	8	53,88	18–19

Таким образом, с помощью аналитического инструментария был выявлен разуплотняющий эффект металлического железа на структуру перлитового геополимерного каркаса в процессе консолидации вяжущей системы. В свою очередь, с большой долей вероятности можно предполагать, что наблюдаемое структурное разуплотнение находится в прямой взаимосвязи с показателями средней плотности

и предела прочности при сжатии для перлитовых геополимерных паст в консолидированном состоянии (рисунок 5.8).



а *б*

Рисунок 5.8 – Роль Fe-компонента при формировании характеристик перлитовых геополимерных вяжущих: *а* – средней плотности; *б* – предела прочности при сжатии

Анализ экспериментальных результатов, отраженных на рисунке 5.8, подтверждает негативный эффект разуплотненной структуры геополимерного каркаса, содержащего в своем составе гидратную Fe-содержащую фазу, который проявляется в снижении прочности на сжатие на 17,3 % и 14,9 % для паст, активированных NaOH и KOH, соответственно (рисунок 5.8, а). В тоже время, для исследуемых геополимерных образцов также наблюдаемся снижение показателей средней плотности: на 1,2 % и 1,6 %, для паст, активированных NaOH и KOH, соответственно (рисунок 5.8, б).

Деградация прочности структурного каркаса экспериментальных геополимерных образцов, содержащих оксидный Fe-компонент в своем составе, с высокой долей вероятности, может быть объяснено тем, что в процессе формирования основного щелочеалюмосиликатного каркаса, отличающегося довольно высокой плотностью, параллельно происходит образование гидратной Fe-содержащей фазы типа берналита, размер ячейки которой значительно превышает параметры ячеек

непосредственно геополимерных минеральных образований. В результате параллельного протекания этих двух независящих друг от друга структурообразующих процессов имеет место нарушение целостности геополимерной структуры и, как следствие, ухудшение ее прочностных характеристик.

Таким образом, выявленное деструктивное влияние Fe-компонента в виде металлического намола позволяет отнести использование мелющего агрегата с металлической футеровкой (в данном случае, лабораторная планетарная мельница) к неэффективным методам диспергации перлита как сырья для синтеза геополимеров. В связи с этим дальнейшие исследования проводились с использованием перлита, диспергированного в лабораторной шаровой мельнице с уралитовой футеровкой и мелющими телами.

5.1.3 Матрица планирования для разработки составов геополимерных вяжущих

Разработка составов геополимерного вяжущего на основе перлита осуществлялась путем проведения сравнительных экспериментов с применением метода математического планирования эксперимента по двухфакторному плану (таблицы 5.4 и 5.5). При этом рассматривались две разновидности щелочей: NaOH и KOH.

Таблица 5.4 – Условия планирования эксперимента

Условия		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	–1	0	1	
Продолжительность диспергации, мин	X_1	60	120	180	60
Концентрация щелочного активирующего агента, %	X_2	12	15	18	3

Для разработки экспериментальных составов немодифицированного геополимерного перлитового вяжущего в качестве факторов варьирования были определены:

– X_1 – Продолжительность диспергации перлита (в диапазоне 60–180 минут);

– X_2 – Концентрация щелочного активирующего агента (диапазон варьирования составил 12–18 % от массы вяжущего).

Таблица 5.5 – Составы немодифицированного перлитового геополимерного вяжущего

№ п/п	Факторы варьирования (кодированный вид)		Факторы варьирования (натуральный вид)	
	X_1	X_2	Продолжительность диспергации, мин	Концентрация щелочного активирующего агента, %
1	–1	–1	60	12
2	–1	0	60	15
3	–1	1	60	18
4	0	–1	120	12
5	0	0	120	15
6	0	1	120	18
7	1	–1	180	12
8	1	0	180	15
9	1	1	180	18

Выбор продолжительности диспергации перлитового компонента в качестве одного из факторов варьирования, в первую очередь, обоснован тем, что в своем исходном состоянии этот представитель исследуемого в работе алюмосиликатного сырья представляет собой крупногабаритный каменный массив, который вырабатывается поставщиком с последующей его дезинтеграцией до камней меньшего размера. Однако, как правило, минимальная фракция измельченного перлита колеблется в диапазоне 0,16–0,63 мм, что, визуально, представляет собой мелкий и средний песок, который нецелесообразно использовать в таком виде для геополимерного синтеза (из-за низкой интенсивности его растворения в щелочной реакционной среде), и требуется дополнительная стадия домола (диспергации). Диапазон варьирования длительности диспергационного воздействия был подобран на основании предварительных исследований, частично отраженных в главах диссертации 3.1, и 5.1.1 и 5.1.2, где основным критерием выступало оптимальное соотношение «длительность диспергации – дисперсность перлита – прочностные характеристики перлитовых геополимерных паст».

Кроме того, установление рациональной продолжительности диспергационного воздействия дает возможность сократить продолжительность технологических переделов и, как следствие, снизить производственные затраты, а также конечную стоимость готовой продукции.

При подборе составов модифицированного геополимерного вяжущего на основе перлита факторами варьирования выступали следующие:

– X_1 – Дозировка минерального модифицирующего компонента (в диапазоне 0–20 %);

– X_2 – Концентрация щелочного активирующего агента (для обеих щелочей NaOH и KOH в диапазоне 16–18 % от массы вяжущего).

Данные матрицы планирования представлены в таблицах 5.6 и 5.7.

Таблица 5.6 – Условия планирования эксперимента

Факторы варьирования эксперимента		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	–1	0	1	
Дозировка минерального модифицирующего компонента, %	X_1	0	10	20	10
Концентрация щелочного активирующего агента, %	X_2	16	17	18	1

Выбор диапазона дозировки модифицирующего минерального компонента (в случае с матрицей планирования для модифицированных геополимерных вяжущих) осуществлялся по аналогии с модифицированными геополимерными пастами на основе зол-уноса ТЭС (глава 4.1.2, таблицы 4.3, 4.4), с целью возможности проведения дальнейшего сравнительного анализа эффективности применения выбранных модификаторов в геополимерных системах на основе алюмосиликатов с разными структурными особенностями (в данном случае, степень кристалличности).

Варьирование концентрации щелочного активатора в обеих вяжущих системах: немодифицированной и модифицированной, осуществлялось с целью опреде-

ления его оптимального содержания, при котором возможно достижение максимальных значений по прочностным характеристикам (на сжатие и изгиб). Причем, диапазон концентраций активирующего компонента в составах модифицированного перлитового геополимерного вяжущего был подобран с учетом прочностных характеристик составов немодифицированного аналога, представленных далее в исследовании (глава 5.2, таблица 5.8).

Таблица 5.7 – Составы модифицированного перлитового геополимерного вяжущего

№ п/п	Факторы варьирования (кодированный вид)		Факторы варьирования (натуральный вид)	
	X_1	X_2	Дозировка минерального модифицирующего компонента, %	Концентрация щелочного активирующего агента, %
1	–1	–1	0	16
2	–1	0	0	17
3	–1	1	0	18
4	0	–1	10	16
5	0	0	10	17
6	0	1	10	18
7	1	–1	20	16
8	1	0	20	17
9	1	1	20	18

На основании разработанных матриц планирования было подготовлено по две серии (с двумя разными типами щелочного активирующего агента) экспериментальных геополимерных паст с одинаковой подвижностью, которая оценивалась по показателю расплыва конуса (подвижность суспензий поддерживалась в диапазоне значений 120–140 мм). Полученные геополимерные суспензии были заформованы в стандартные металлические формы-балочки размером 40×40×160 мм с последующим их твердением по режиму, отраженному на рисунке 5.9. Испытания экспериментальных составов перлитовых геополимерных паст на определение их физико-механических характеристик осуществлялись в возрасте 28 суток.



Рисунок 5.9 – Схема режима твердения перлитовых геополимерных вяжущих

5.2 Физико-механические характеристики немодифицированных геополимерных вяжущих в зависимости от состава

На основании разработанной матрицы планирования (таблицы 5.3 и 5.4) была проведена серия экспериментов, в результате которых были получены значения прочностных характеристик исследуемых составов немодифицированных перлитовых геополимерных паст (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Прочностные характеристики немодифицированных составов перлитовых геополимерных вяжущих[3]

Тип щелочного агента	Предел прочности, МПа	Продолжительность диспергации, мин								
		60			120			180		
		Концентрация щелочного активирующего агента, %								
		12	15	18	12	15	18	12	15	18
NaOH	при сжатии	30,6	33,4	21,4	29,7	36,9	31,9	20,6	26,3	25,3
	при изгибе	2	2,2	2,5	2,8	3,2	3,3	3	3,2	3,2
KOH	при сжатии	23,3	28,2	30,5	25,2	26,2	30,1	16,2	22,1	20,5
	при изгибе	1	1,1	1,2	1,2	1,9	1,6	1,5	2	1,9

Оценка полученных результатов эксперимента (таблица 5.8) позволила отследить ряд ниже сформулированных закономерностей:

[3] Некоторые экспериментальные результаты данного исследования отражены в работе: *Kozhukhova, N. I.* The utilization efficiency of natural alumosilicates in composite binders / N. I. Kozhukhova, E. V. Fomina, I. V. Zhernovsky, V. V. Strokova, R. V. Chizhov // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 670–671. – P 182–186. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.670-671.182.

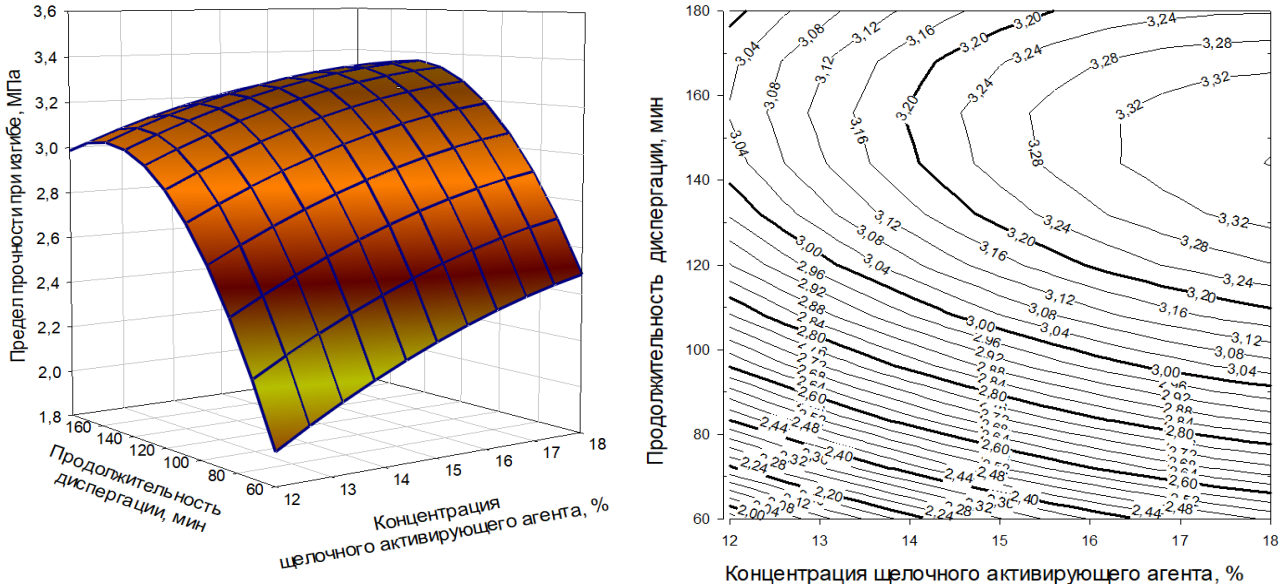
– применение едкого натра NaOH в качестве активирующего агента обеспечивает формирование наиболее прочного каркаса немодифицированной перлитовой геополимерной системы по сравнению с вяжущими системами, активированными KOH;

– по мере увеличения продолжительности диспергации перлита в рассматриваемом временно́м диапазоне имеет место незначительный, но, в то же время, непрерывный прирост показателей предела прочности при изгибе для экспериментальных составов, вне зависимости от типа щелочного активатора и его концентрации в составе вяжущего (в пределах изучаемого диапазона концентраций). Аналогичную тенденцию по показателям компрессионной прочности имеют составы перлитового вяжущего, активированные KOH, но лишь во временно́м диапазоне диспергации 60–120 мин. Дальнейшее увеличение длительности помола перлита (рассматриваемый временно́й диапазон 120–180 мин) начинает проявлять негативный эффект на показатели компрессионной прочности: в большей степени – для KOH-активированных геополимеров; в меньшей степени – для NaOH-активированных аналогов;

– для составов перлитовых геополимерных паст, активированных гидроксидом натрия, наблюдается снижение показателей компрессионной прочности при увеличении концентрации щелочи от 15 до 18 %, причем, отмеченная зависимость проявляется тем меньше, чем выше продолжительность диспергации перлита. В свою очередь, аналогичная зависимость наблюдается для KOH-активированных только при использовании перлита с наиболее высокой длительностью диспергации – 180 мин. В тоже время, активация менее диспергированного перлита (длительность помола от 60 до 120 мин) более концентрированным щелочным раствором (в рамках рассматриваемого диапазона концентраций: 12–18 %) приводит к обеспечению более высоких прочностных показателей.

С целью осуществления более детального анализа полученных экспериментальных результатов прочности с последующей оценкой степени оптимальности исследуемых составов в системе параметров «продолжительность диспергации – концентрация активирующего агента – прочностные характеристики», следующим этапом исследования стало применение статистического метода математической обработки полученных экспериментальных данных для геополимерных составов

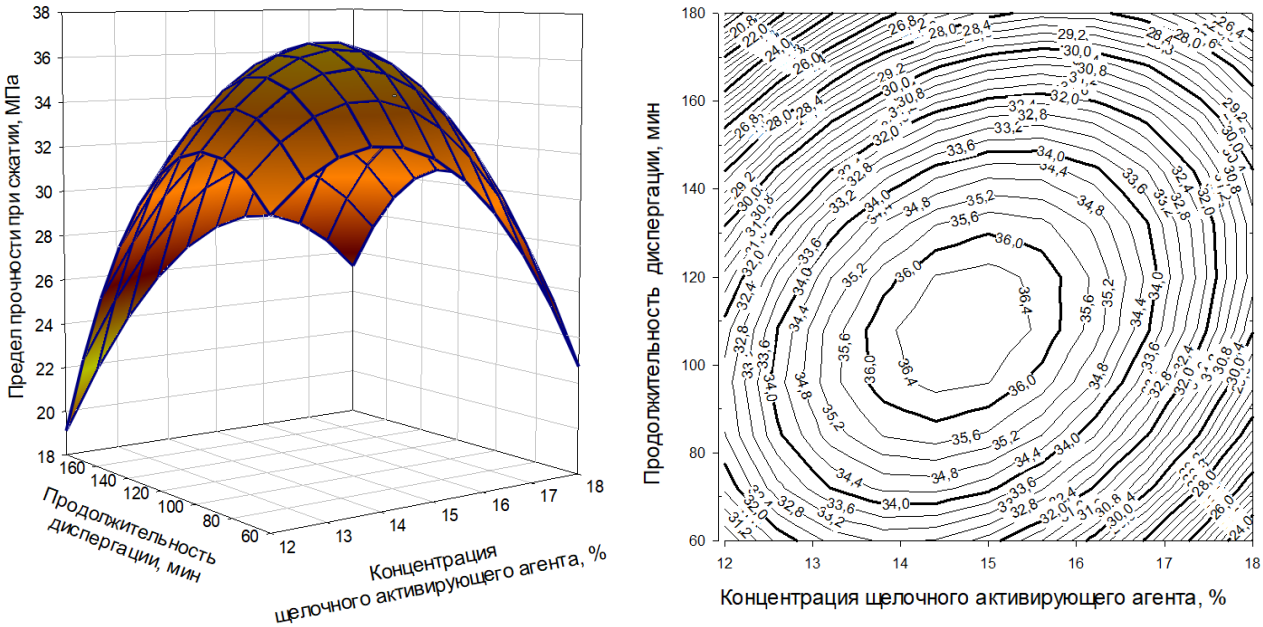
на обоих щелочных активаторах посредством программного обеспечения SigmaPlot, с последующим графическим представлением полученных зависимостей в форме трехмерных поверхностей отклика и их двумерных проекций (рисунки 5.10–5.13).



$$Y = 3,14+0,2X_1+0,45X_2–0,07X_1^2–0,41X_2^2–0,08X_1X_2$$

$$R^2= 0,98$$

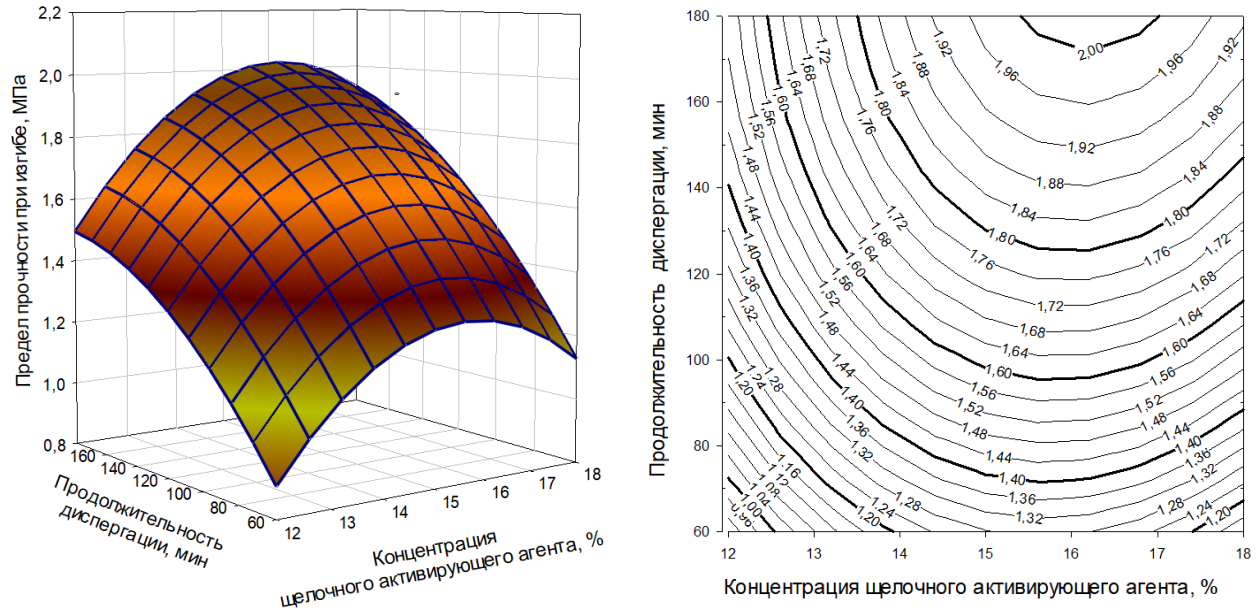
Рисунок 5.10 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации NaOH и времени диспергации перлита



$$Y = 36,6–0,38X_1–2,2X_2–5,61X_1^2–6,6X_2^2+3,5X_1X_2$$

$$R^2= 0,95$$

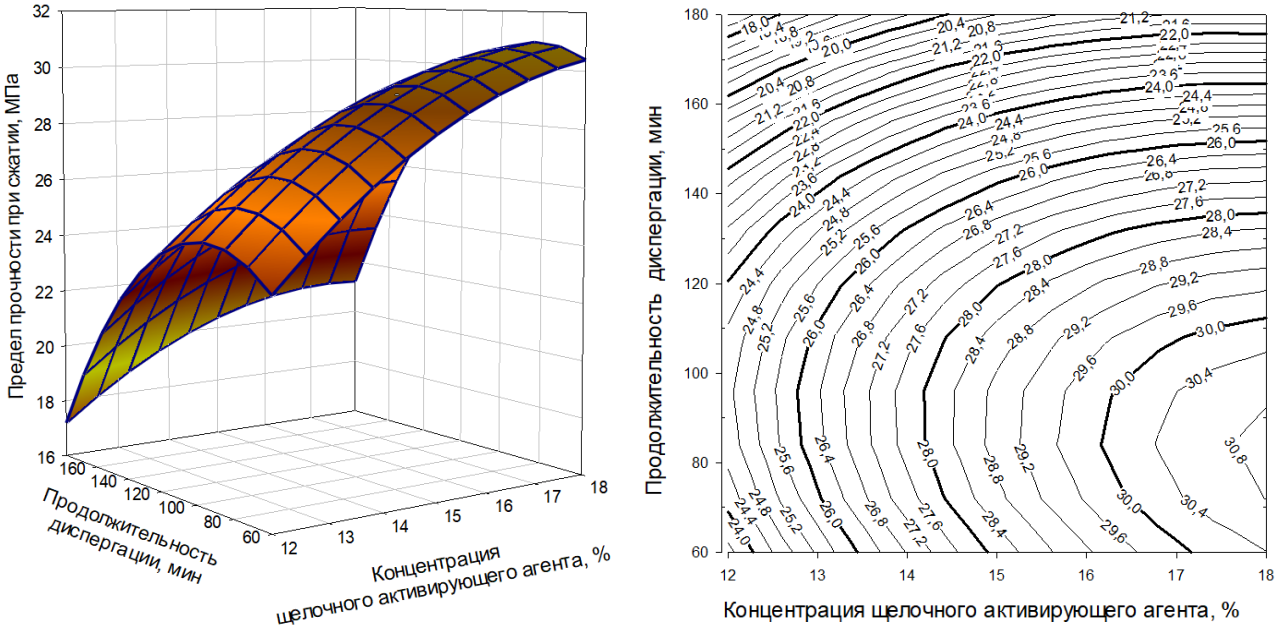
Рисунок 5.11 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации NaOH и времени диспергации перлита



$$Y = 1{,}74+0{,}16X_1–0{,}35X_2–0{,}27X_1^2–0{,}2X_2^2+0{,}05X_1X_2$$

$$R^2= 0{,}93$$

Рисунок 5.12 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации КОН и времени диспергации перлита



$$Y = 27{,}9+2{,}73X_1–3{,}87X_2–1{,}2X_1^2–3{,}7X_2^2–0{,}73X_1X_2$$

$$R^2= 0{,}95$$

Рисунок 5.13 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации КОН и времени диспергации перлита

Оценка полученных поверхностей отклика, а также описывающих их уравнений регрессии показала, что в геополимерных пастах, активированных NaOH,

оба рассматриваемых параметра: продолжительность диспергации (X1) и концентрация щелочного агента (X2), имеют одинаковую значимость (с точки зрения их как индивидуального, так и совместного вклада) на оба вида изучаемых прочностей: на сжатие и изгиб, о чем свидетельствуют сопоставимые значения коэффициентов перед указанными параметрами.

Для паст, активированных KOH, уравнения регрессии отображают несколько иную картину: несмотря на то, что при формировании устойчивости геополимера к изгибающим нагрузкам оба варьируемых параметра одинаковы по своей значимости, показатели компрессионной прочности в большей степени зависят от параметра X2, т.е. концентрации щелочного активатора, по сравнению с параметром X1 – длительностью диспергации перлита. При этом, совместное действие обоих параметров (X1X2) на обе прочностные характеристики, согласно коэффициентам в уравнениях регрессии, на порядок ниже, чем их индивидуальный вклад.

Несмотря на некоторые различия в полученных математических зависимостях для немодифицированных геополимерных паст, рассчитанные на их основе коэффициенты R^2, которые колеблются в пределах от 0,92 до 0,99, демонстрируют высокую степень корреляции, превышающую пороговое значение $R^2 \geq 0{,}7$, что подтверждает адекватность описанных уравнений регрессии.

Таким образом, комплексная оценка полученных экспериментальных данных (таблица 5.8) и их статистическая обработка, графически представленная в виде поверхностей отклика (рисунки 5.10–5.13), позволили выявить наиболее эффективные составы перлитовых геополимерных паст, характеризующиеся следующими комбинациями параметров «продолжительность диспергации – концентрация щелочного активирующего агента – предел прочности при сжатии/изгибе»: для NaOH-активированных систем – продолжительность диспергации перлитового компонента в течение 110 минут; концентрация щелочного активирующего агента – 15 %, обеспечивающих показатели пределов прочности при сжатии и изгибе 36,4 МПа и 3 МПа, соответственно; для KOH активированных систем – продолжительность диспергации перлитового компонента в течение 70 минут; концентрация щелочного активирующего агента – 17 %, обеспечивающих показатели пределов прочности при сжатии и изгибе 30,4 МПа и 1,3 МПа, соответственно.

Таким образом, при использовании KOH в качестве активирующего агента для более эффективного геополимерного синтеза требуется более высокая концентрация щелочной реакционной среды и меньшая дисперсность перлита по сравнению с применением NaOH в качестве активатора.

Следует отметить, что при подборе наиболее эффективного сочетания контролируемых параметров предпочтение отдавалось значениям компрессионной прочности, поскольку показатели прочности на изгиб в рассматриваемых диапазонах варьирования входных параметров для обоих видов щелочных активаторов демонстрируют относительно невысокие значения (не выше 3,3 МПа),

Кроме того, анализ зависимости прочностных показателей перлитовых геополимерных паст от температуры термической сушки и концентрации активирующего агента в наиболее эффективном диапазоне длительности диспергации перлита, определённого в соответствии результатами матрицы планирования (таблица 5.8, рисунки 5.10–5.13) показал, что при увеличении времени помола перлита влияние концентрации щелочного агента в составе геополимерной системы на ее показатели компрессионной прочности постепенно снижается. При этом, наиболее эффективное значение температуры термической сушки сохраняется неизменным (рисунок 5.14).

В тоже время, наблюдается интересная закономерность в исследуемых геополимерных пастах, которая заключается в следующем: увеличение длительности помола перлита и, как следствие, степени его дисперсности, показатели прочности на сжатие геополимеров на его основе сначала увеличиваются (во временном диапазоне помола от 90 до 120 мин), а затем постепенно снижаются (во временном диапазоне помола от 120 до 150 мин).

Отмеченный феномен, вероятно, обоснован действием дополнительных катионов щелочных металлов (Na_2O+K_2O), изначально присутствующих в составе перлита в количестве ≈ 9 %. В исходном (до механоактивации) состоянии перлита, отмеченные щелочные катионы находятся в виде оксидов в химически связанной форме в составе минеральных образований и являются инертными.

Однако, применение механоактивационного воздействия, а также увеличение его продолжительности, приводит к тому, что в структуре перлита возникают

внутренние напряжения, которые имеют тенденцию к росту, что приводит к формированию аморфизованной субстанции, являющейся результатом разрушения исходной структуры посредством разрыва химических связей.

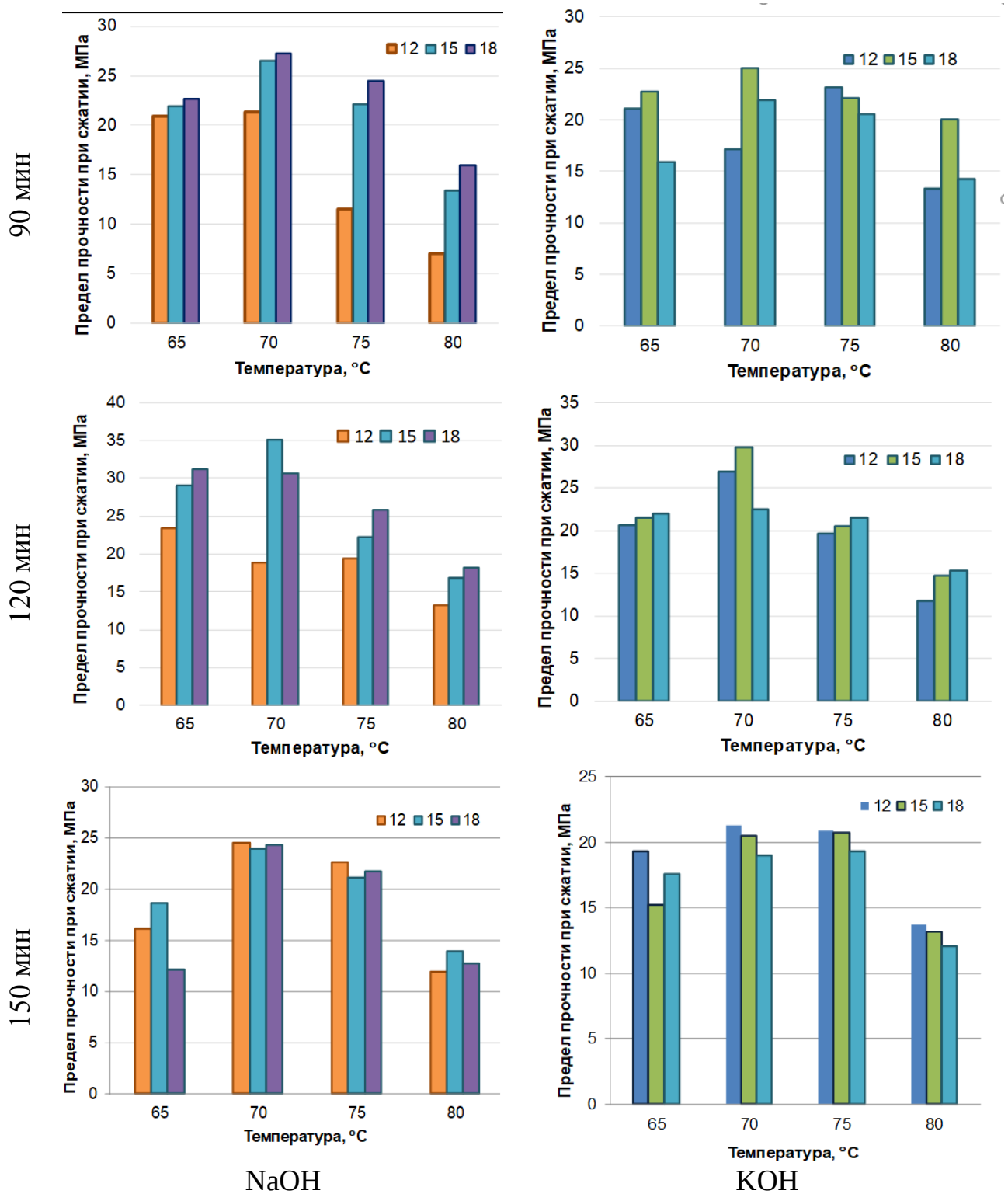


Рисунок 5.14 – Кинетика изменения прочностных характеристик перлитовых геополимерных паст, активированных разными щелочными компонентами в зависимости от длительности помола перлита

Таким образом, отмеченные структурные преобразования приводят к высвобождению ранее связанных ионов и, в частности, щелочных катионов Na^+ и K^+. В свою очередь, при активации перлита, диспергируемого непродолжительное время, «собственные» щелочные компоненты, в силу нахождения их в связанном состоянии или низкой доли таковых в «свободном» состоянии либо не вносят значительного эффекта в общую долю щелочного активатора геополимерной смеси (в случае помола перлита в течение 90 мин, рисунок 5.14), либо начинают оказывать положительный активирующий эффект, в случае нехватки активатора, введенного извне (при помоле перлита в течение 120 мин, рисунок 5.14).

Однако, при дальнейшем увеличении механоактивационного воздействия происходит высвобождение все большего количества щелочных катионов, которые в общем объеме геополимерной смеси (в совокупности с внешним активирующим агентом) становятся избыточными, оказывая тем самых обратный, негативный эффект на структурообразование консолидированного геополимерного камня.

С целью подтверждения/опровержения выдвинутой гипотезы об активирующем действии «собственных» щелочных катионов перлита, в рамках исследования были получены щелочеалюмосиликатные суспензии на основе образцов перлита, полученных с разной продолжительностью диспергации: 60, 120, 150 и 180 мин. Для полученных жидкостей были измерены pH с помощью Рн-метра OYSTER-16 (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова). Полученные результаты эксперимента представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – pH суспензий на основе диспергированного перлита

pH перлитовых суспензий в зависимости от длительности диспергации перлита, мин				
до диспергации	60	120	150	180
6,2	6,4	6,8	7,2	8,1

Полученные экспериментальные данные, отраженные в таблице 5.9, позволили отследить следующую закономерность: с ростом длительности диспергационного воздействия на перлитовый компонент имеет место постепенное и равномерное увеличение щелочности суспензии «вода – перлит», проявленное в виде

повышения ее pH. Так, в процессе помола перлита в течение 3 часов (180 минут), значение pH перлитовой суспензии увеличился ≈ на 30 % (от 6,2 до 8,1). Таким образом, выявленная закономерность может стать подтверждением ранее сформулированной гипотезы о проявлении дополнительных активирующих свойств щелочных катионов, в частности, Na^+ и K^+, которые, при механоактивационном воздействии на перлит и дальнейшем разрушении структуры его первоначальной минеральной составляющей, переходят из «структурно-связанной» позиции в «свободную» т.е. реакционно способную по отношению к алюмосиликатной фазе.

В подтверждение состоятельности отмеченной гипотезы об активационном потенциале «собственных» щелочных компонентов в алюмосиликатных системах, а также практической возможности ее эффективного проявления, следует привести ряд исследований, направленных на получение вяжущих систем и материалов, путем подобного механизма структурообразования. Среди них – синтез таких вяжущих систем как ВКВС [434] и наноструктурированное вяжущее [404], разработанное учеными БГТУ им. В.Г. Шухова. Кроме того, подобный феномен отмечался и при получении геополимеров, при использовании алюмосиликатов, содержащих оксиды щелочных металлов [18, 227].

С точки зрения структурообразующих механизмов [435], в условиях чрезмерной концентрации катионов щелочных металлов в составе твердеющей щелочеалюмосиликатной суспензии, в качестве компонентов, активирующих геополимеризационный процесс, более предпочтительная реализация взаимодействия составляющих компонентов, с позиции термодинамики – это «связывание» избыточной щелочи с диоксидом углерода воздуха в форме протекания реакции карбонатизации. Результатом этого химического взаимодействия, как правило, выступает образование карбонатов и гидрокарбонатов в виде таких минералов как термонатрита ($Na_2CO_3 \times H_2O$) и троны ($(Na_3(CO_3)(HCO_3) \times 2H_2O$), для которых характерен слабый структурный каркас, неустойчивый к воздействию воды. Поскольку скорость протекания реакций карбонатизации значительно выше по сравнению с реакциями геополимеризации, то сформированные карбонатные минеральные фазы оказывают кальматирующий и, как следствие, ингибирующий эффект на формирование непосредственно геополимерного каркаса, который непосредственно обеспечивает прочностные характеристики консолидированного геополимерного

композита. Таким образом, на основании экспериментальных данных таблицы 5.8 и рисунков 5.10–5.13, может быть предложена следующая причинно-следственная закономерность в аспекте исследуемой перлитовой геополимерной системы: *повышение длительности помола перлита → повышение концентрации свободных щелочных катионов в твердеющей щелочеалюмосиликатной системе → повышение вероятности формирования слабых карбонатных фаз → снижение эффективности геополимерного синтеза → ухудшение прочностных свойств финального геополимерного продукта*.

С другой стороны, проявление реакционной способности «собственными» щелочами в алюмосиликате, является положительным аспектом с точки зрения экономической выгоды при практическом применении такого сырья, который заключается в возможности снижения количества дорогостоящего «внешнего» щелочного активирующего агента, т.е. вводимого извне.

Кроме того, исследования, направленные на оценку pH перлитовых суспензий (таблица 5.9), обеспечивают возможность количественной оценки «внутреннего» щелочного потенциала алюмосиликатного сырья и дальнейшего направленного регулирования количества использования «внешнего» щелочного активатора, и как следствие, проектирования геополимерных суспензий с наиболее эффективной щелочностью, обеспечивающей требуемые эксплуатационные показатели в синтезируемых геополимерах.

Таким образом, на основании проведенной серии экспериментальных изысканий могут быть сформулированы следующие наблюдения:

– с увеличением механоактивации перлита, влияние концентрации щелочного агента в составе перлитовой геополимерной системы на ее показатели прочности на сжатие постепенно снижается;

– определено наиболее эффективное значение температуры термической сушки для перлитовых геополимерных паст разного состава, которое остается неизменным независимо от длительности помола перлита;

– выявлено закономерное снижение эффективной концентрации «внешнего» активирующего агента (с точки зрения прочностных характеристик консолидированного геополимерного камня) при увеличении продолжительности механоакти-

вации перлитового компонента, обусловленное активацией «собственных» щелочных прекурсоров в виде катионов щелочных металлов Na^+ и K^+ посредством их перехода из структурно-связанного в свободное состояние при нарушении структурной целостности исходной минеральной составляющей перлита.

5.3 Физико-механические особенности модифицированных геополимерных вяжущих в зависимости от состава и технологических параметров синтеза

По аналогии с планом эксперимента, составленным для немодифицированного перлитового геополимерного вяжущего, в качестве выходных параметров, определяющих качество и эффективность дальнейшего изучения и практического применения разрабатываемых геополимерных составов, были выбраны такие эксплуатационные показатели как пределы прочности при сжатии и изгибе консолидированных паст. Кроме того, такой подход позволит произвести сравнительную оценку и оценить влияние использования минеральных модифицирующих агентов на базовые характеристики перлитовых геополимеров.

Серия экспериментов, реализованных на основании матрицы планирования (таблицах 5.6 и 5.7), позволила установить требуемые прочностные показатели для модифицированных геополимерных вяжущих систем, отраженные в таблице 5.10. Следует отметить, что, в соответствии с наиболее эффективными параметрами по длительности помола перлита (с точки зрения прочностных показателей паст, активированных обеими щелочными компонентами), выявленными на основании статистической обработки данных по поверхностям отклика (рисунки 5.10–5.13), для синтеза модифицированных перлитовых вяжущих использовался перлит, диспергированный в шаровой мельнице в течение 110 мин.

Анализ полученных экспериментальных данных, приведенных в таблице 5.10, позволил выявить следующие закономерности в системе параметров «дозировка минерального модифицирующего агента – концентрация щелочного активирующего агента – предел прочности при сжатии /изгибе»:

– при введении минерального модифицирующего агента в составе перлитовой геополимерной суспензии наблюдается снижение в показателях прочности на

сжатие и на изгиб вне зависимости от типа модификатора и типа модифицирующего агента. Однако, негативный эффект проявляется в разной степени для рассматриваемых модификаторов, которые могут быть проранжированы в следующей последовательности по мере увеличения негативного влияния:

Каолин → Портландцемент → Метакаолин.

Таблица 5.10 – Прочностные характеристики модифицированных составов перлитовых геополимерных вяжущих

Тип минерального модификатора*	Предел прочности, МПа	Дозировка минерального модифицирующего агента, %								
		0			10			20		
		Концентрация щелочного активирующего агента, %								
		16	17	18	16	17	18	16	17	18
Активирующий агент – NaOH										
ПЦ	при сжатии	35,6	33,6	30,5	21,6	23,2	19,5	14,1	13,2	11,1
	при изгибе	3,1	3,1	3,2	2,6	2,6	2,2	1,7	1,4	1,1
К	при сжатии	35,6	33,6	30,5	27,8	30,8	27	22,1	23,2	21,5
	при изгибе	3,1	3,1	3,2	2,6	2,7	2,6	2	2,2	**2,2**
МК	при сжатии	35,6	33,6	30,5	16,6	16,7	15,3	4,4	5,3	5,7
	при изгибе	3,1	3,1	3,2	1,4	1,4	1,5	1	1	**1,2**
Активирующий агент – KOH										
ПЦ	при сжатии	29,2	29,8	30,3	18,4	20,4	19,3	12	10,7	9,5
	при изгибе	1,7	1,7	1,6	1,5	1,4	1,2	0,9	0,8	0,6
К	при сжатии	29,2	29,8	30,3	25	26,8	26,2	18,1	20,4	20,9
	при изгибе	1,7	1,7	1,6	1,4	1,5	1,5	1,2	1,2	0,8
МК	при сжатии	29,2	29,8	30,3	13,9	14,1	14,6	3,7	4,2	5,4
	при изгибе	1,7	1,7	1,6	1,1	1	0,8	0,6	0,4	0,3

** ПЦ – Портландцемент; К – Каолин; МК – Метакаолин*

Эта закономерность справедлива для обеих щелочеактивированных систем: с использованием и NaOH, и KOH. Так, для NaOH-активированных геополимерных паст введение 10 и 20 % минерального модификатора в среднем приводит к снижению показателей прочности на сжатие на 35 % и 62 % (для портландцемента); на 14 % и 33 % (для каолина); на 51 % и 84 % (для метакаолина), соответственно. В свою очередь, для KOH-активированных геополимерных паст введение 10 и 20 %

минерального модификатора в среднем приводит к снижению показателей прочности на сжатие на 36 % и 64 % (для портландцемента); на 12,5 % и 32 % (для каолина); на 66 % и 85 % (для метакаолина), соответственно. Сопоставимая тенденция наблюдается для этих же составов в отношении снижения показателей прочности на изгиб (в процентном выражении);

– при увеличении доли минерального модификатора растет степень негативного влияния концентрации щелочного активатора на прочностные показатели геополимерных паст. Однако, при неизменной дозировке минерального модификатора (справедливо для каолина и метакаолина): 10 или 20 %, увеличение концентрации щелочного активатора приводит к увеличению показателей прочности на сжатие до 13 % и 8 % (для каолина), и от 3 % до 56 % (для метакаолина), соответственно, для NaOH-активированных геополимерных паст; аналогичная тенденция наблюдается для КОН-активированных геополимерных паст: 10 или 20 %, увеличение концентрации щелочного активатора приводит к увеличению показателей прочности на сжатие до 7 % и 15 % (для каолина), и от 5 % до 45 % (для метакаолина), соответственно.

Для NaOH-активированных составов, модифицированных каолином и метакаолином, в рамках каждой из дозировок минерального модификатора увеличение концентрации щелочного активатора приводит к повышению показателей прочности на изгиб. Для КОН-активированных составов подобная тенденция не прослеживается ни для одного из модификаторов.

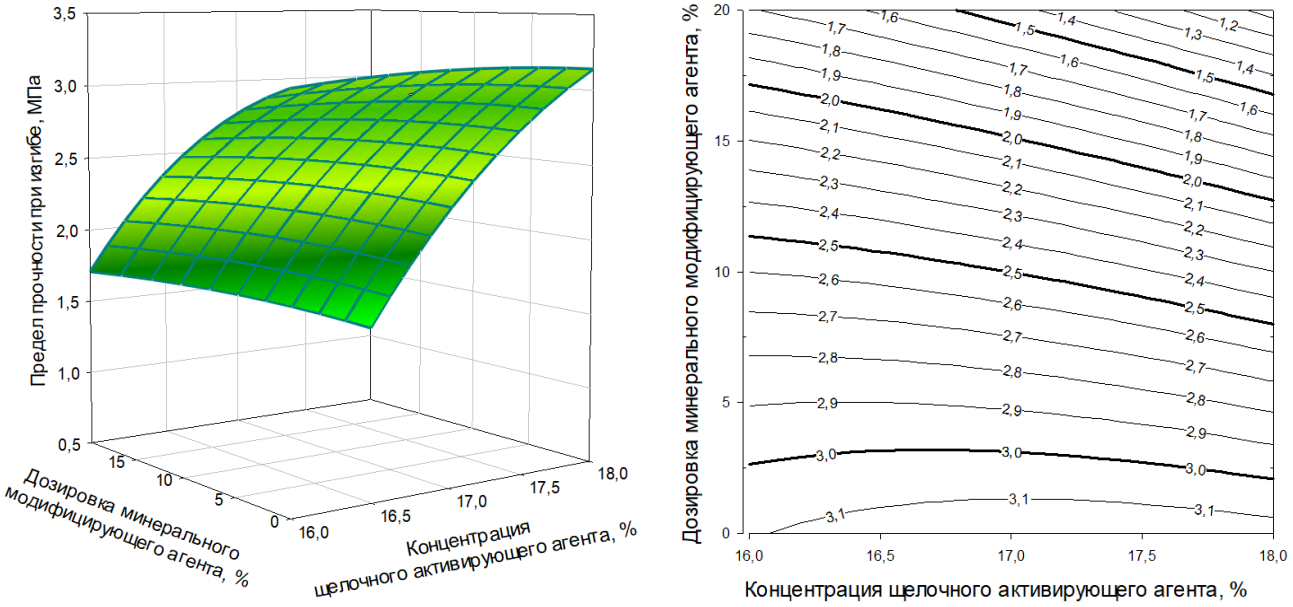
В свою очередь, в случае применения портландцемента в качестве модифицирующего агента, его введение в состав вяжущей суспензии в количестве 10 % приводит к повышению прочности на сжатие до 10 % – при активации щелочью NaOH и до 11 % при активации щелочью КОН, а при введении 20 % портландцемента наблюдается снижение прочности до 12 % и до 20 % при активации суспензий щелочами NaOH и КОН, соответственно.

Тем не менее, несмотря на общее негативное влияние рассматриваемых модификаторов на прочностные показатели перлитовых геополимерных паст, могут быть выделены следующие наиболее эффективные составы модифицированных геополимеров в зависимости от типа модификатора и щелочного активирующего агента:

– для NaOH-активированных перлитовых геополимерных вяжущих: наиболее высокие прочностные характеристики обеспечиваются при концентрации модификатора 10 % (справедливо для всех рассматриваемых в исследовании модифицирующих агентов) и концентрации раствора щелочного активатора 17 % с показателями прочности на сжатие 23,2 МПа, 30,8 МПа, 16,7 МПа и прочностью на изгиб 2,6 МПа, 2,7 МПа, 1,4 МПа для паст, модифицированных портландцементом, каолином и метакаолином, соответственно;

– для KOH-активированных перлитовых геополимерных вяжущих: наиболее высокие прочностные характеристики достигаются при концентрации модификатора 10 % и концентрации раствора щелочного активатора 17 % (при модификации портландцементом и каолином) и 18 % (при модификации метакаолином) с показателями прочности на сжатие 20,4 МПа, 26,8 МПа, 14,6 МПа и прочностью на изгиб 1,4 МПа, 1,5 МПа, 0,8 МПа для паст, модифицированных портландцементом, каолином и метакаолином, соответственно.

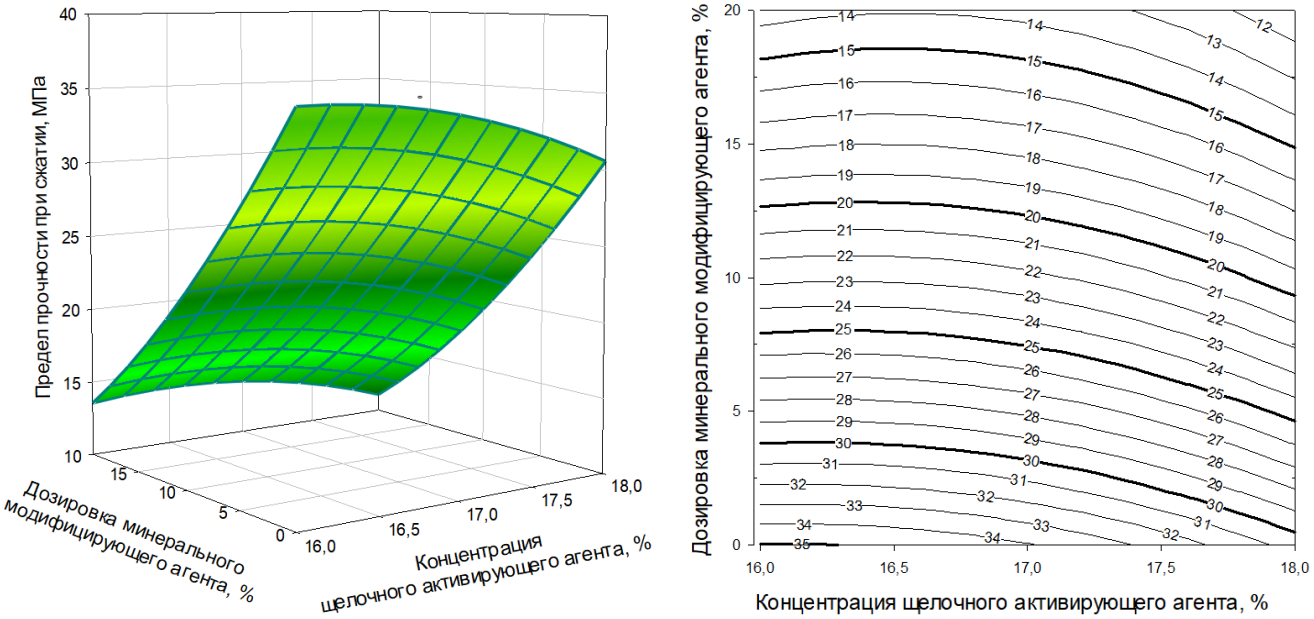
Кроме того, по аналогии с немодифицированными аналогами (глава 5.2), для экспериментальных данных модифицированных перлитовых геополимерных паст была применена статистическая обработка с использованием программного обеспечения SigmaPlot (рисунки 5.15–5.26).



$$Y = 2{,}5–0{,}15X_1–0{,}86X_2–0{,}05X_1^2–0{,}2X_2^2–0{,}15X_1X_2$$

$$R^2 = 0{,}99$$

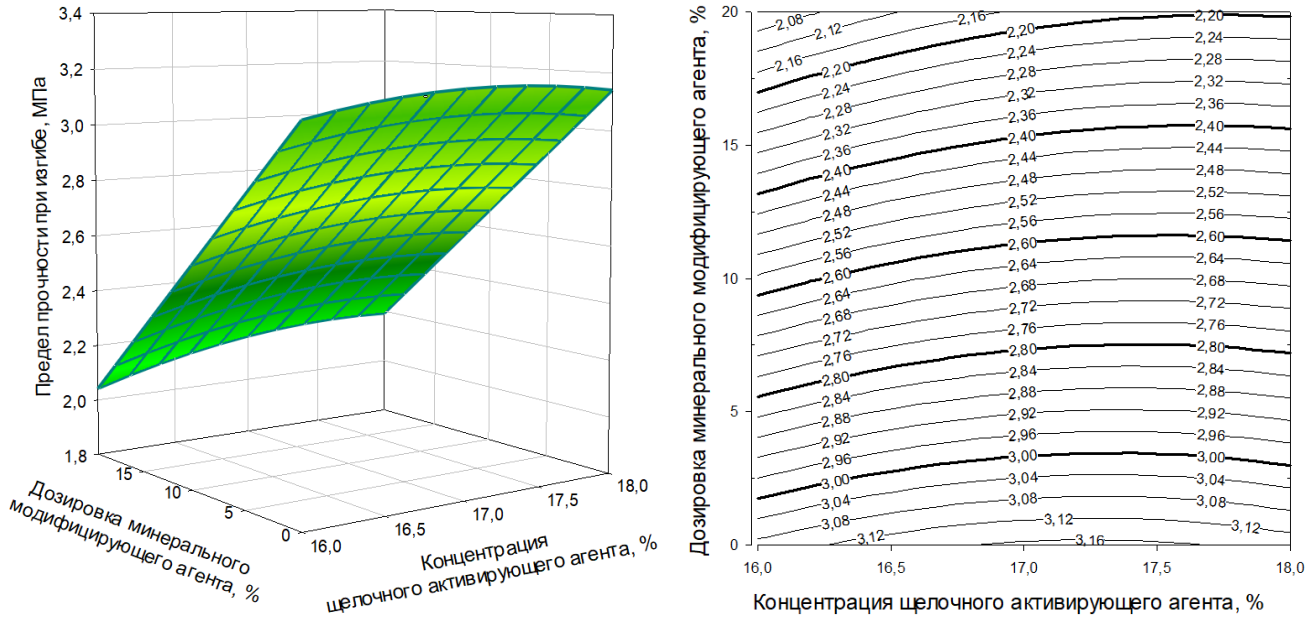
Рисунок 5.15 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации NaOH и дозировки портландцемента (ПЦ)



$$Y = 22,3–1,7X_1–10,2X_2–1,3X_1^2+1,58X_2^2+0,52X_1X_2$$

$$R^2= 0,99$$

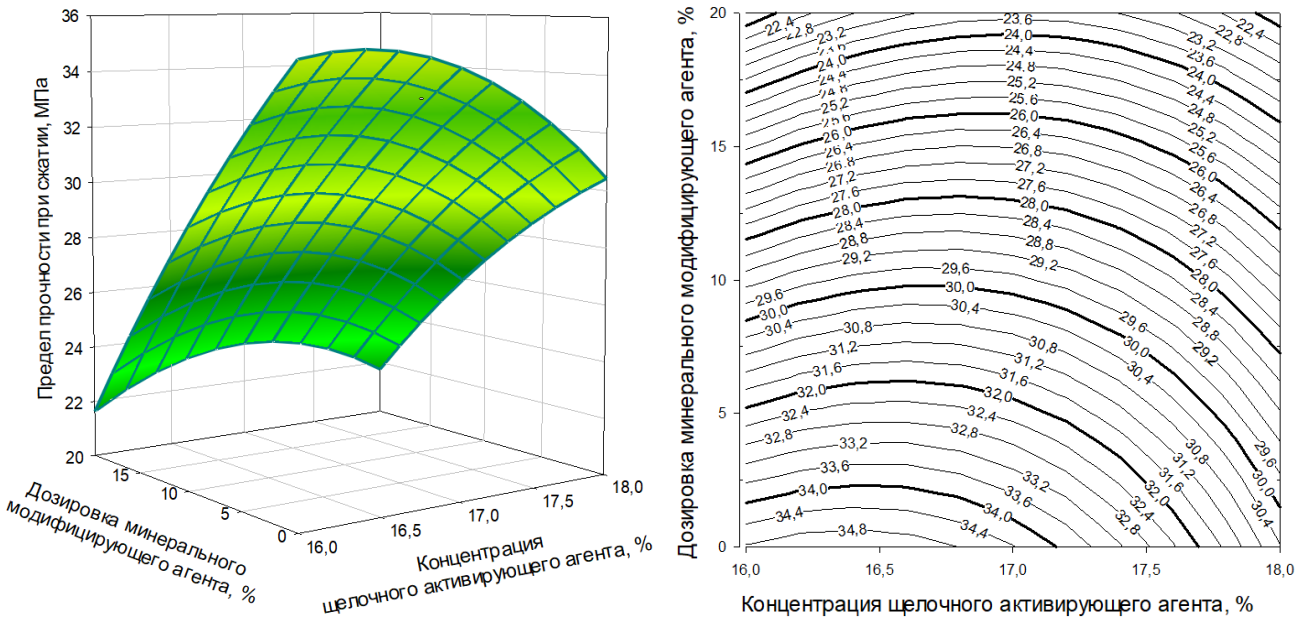
Рисунок 5.16 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации NaOH и дозировки портландцемента (ПЦ)



$$Y = 2,67 +0,05X_1–0,5X_2–0,05X_1^2+0,03X_1X_2$$

$$R^2= 0,98$$

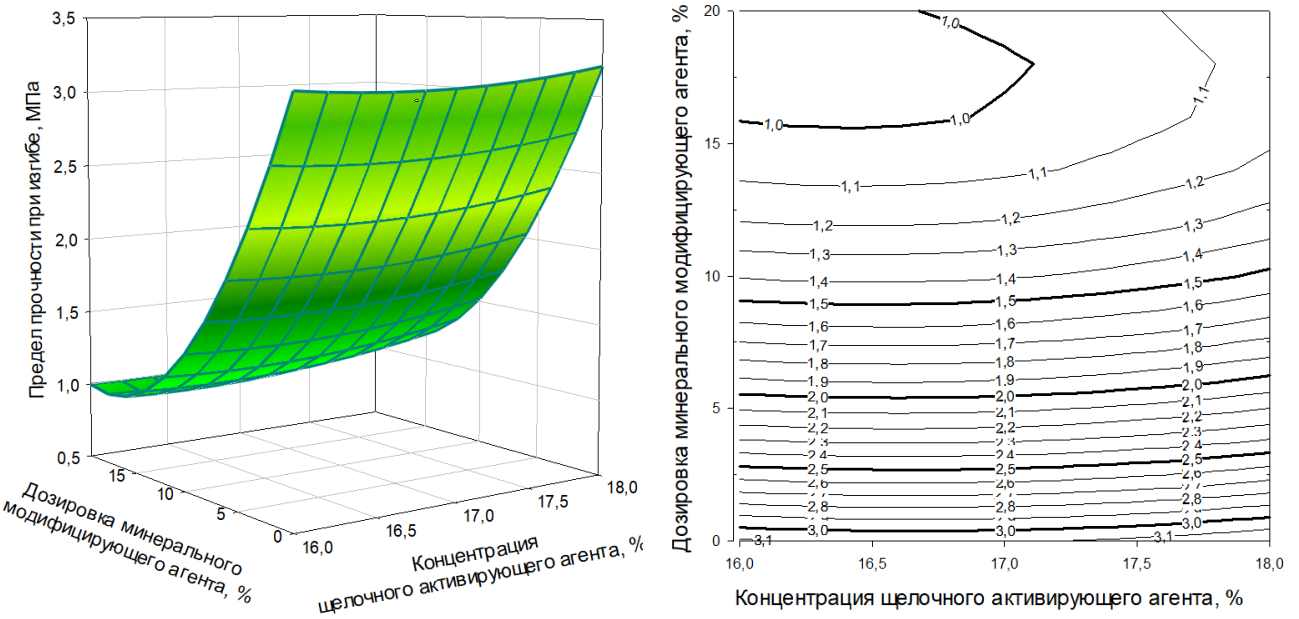
Рисунок 5.17 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации NaOH и дозировки каолина (К)



$$Y = 29,7–1,08X_1–5,48X_2–1,78X_1^2–0,78X_2^2+1,1X_1X_2$$

$$R^2= 0,98$$

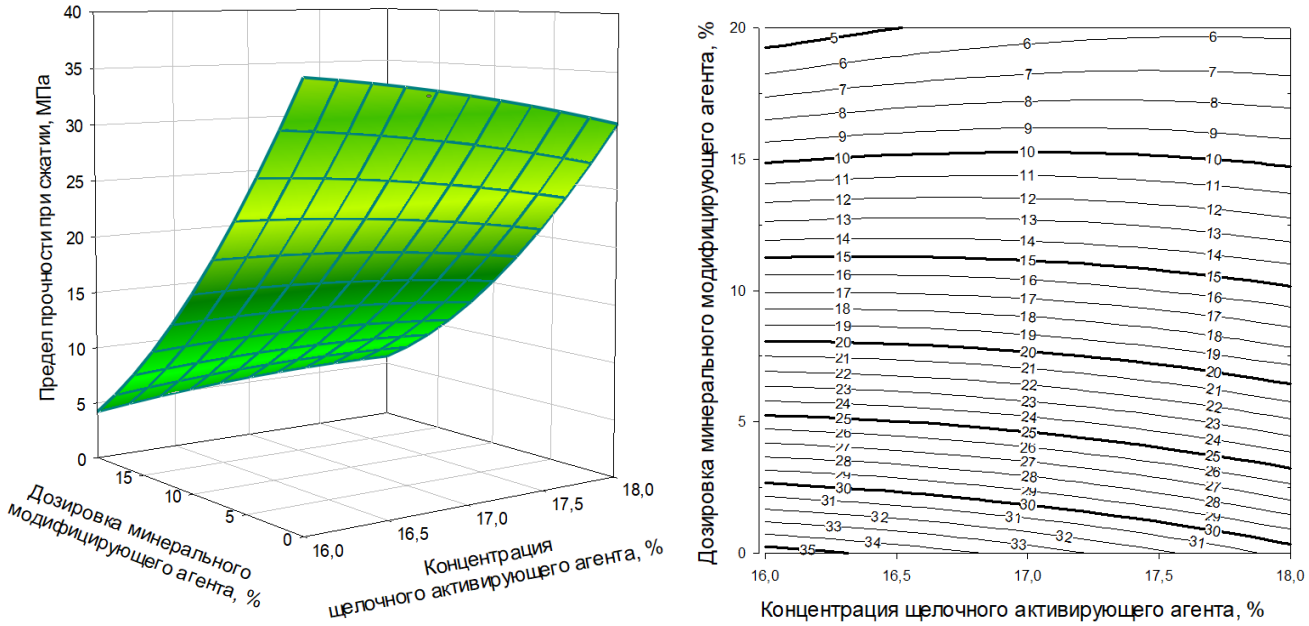
Рисунок 5.18 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации NaOH и дозировки каолина (К)



$$Y = 1,39 +0,07X_1–1,03X_2+0,07X_1^2+0,7X_2^2+0,02X_1X_2$$

$$R^2= 1$$

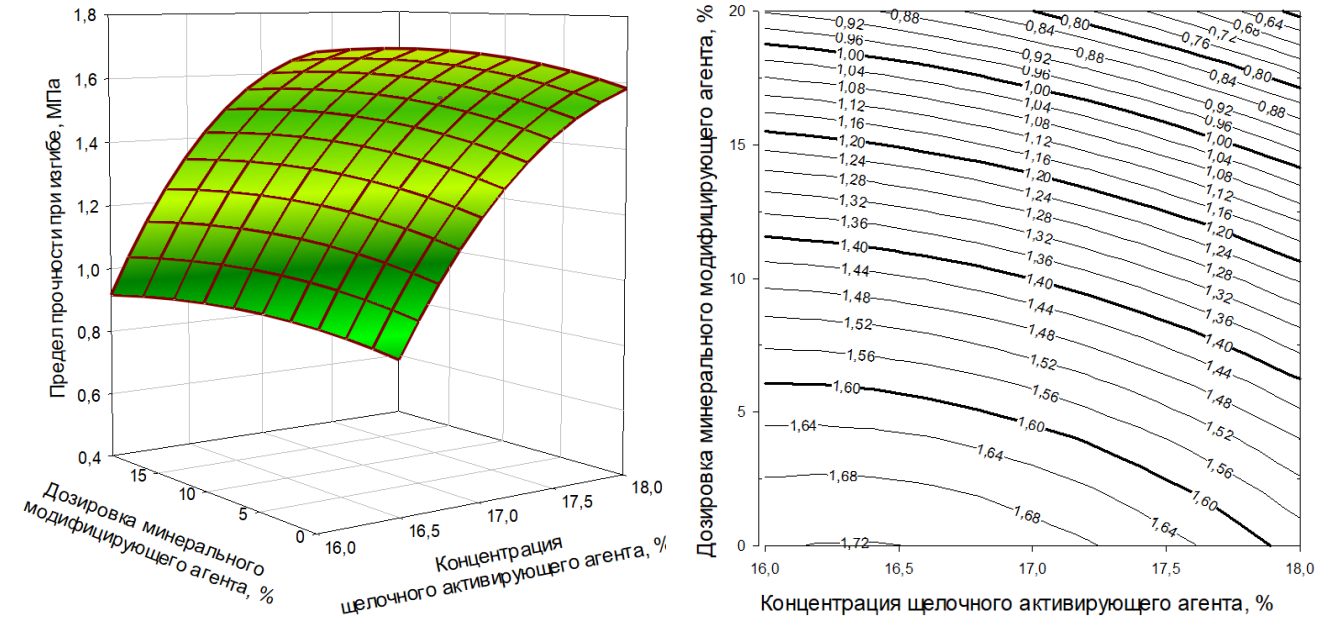
Рисунок 5.19 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации NaOH и дозировки метакаолина (МК)



$$Y = 16,5–0,85X_1–14X_2–0,51X_1^2+2,98X_2^2+1,6X_1X_2$$

$$R^2= 0,99$$

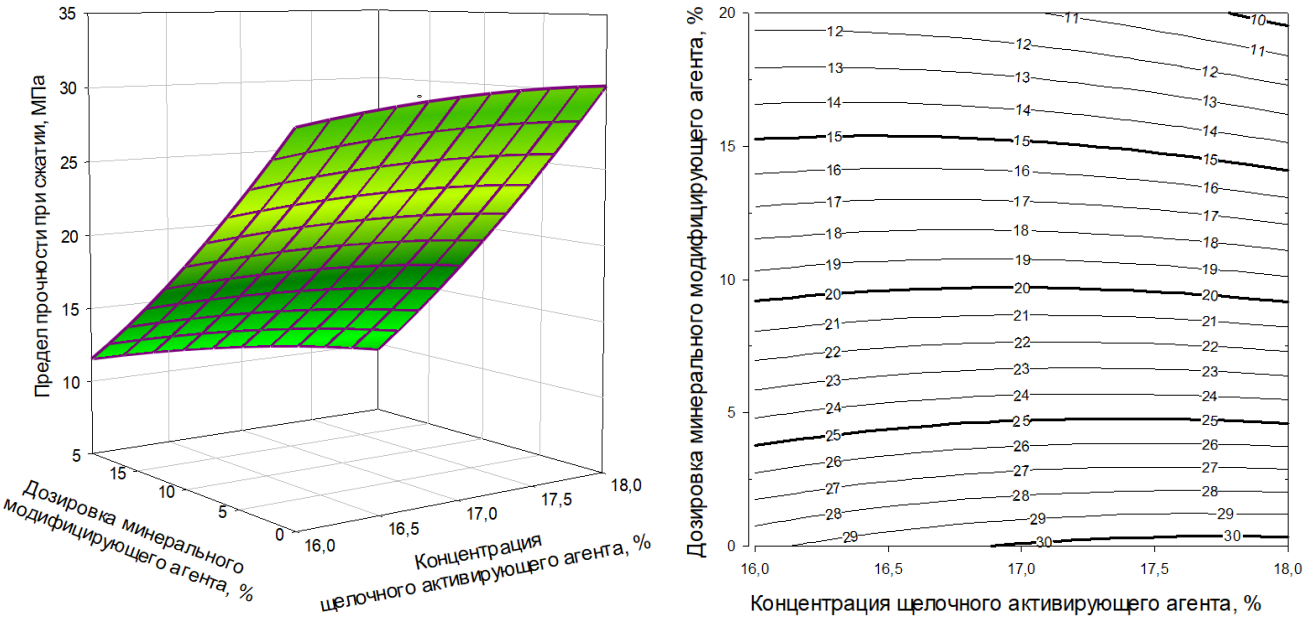
Рисунок 5.20 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации NaOH и дозировки метакаолина (МК)



$$Y = 1,4–0,11X_1–0,45X_2–00,5X_1^2–0,15X_2^2–0,05X_1X_2$$

$$R^2= 0,99$$

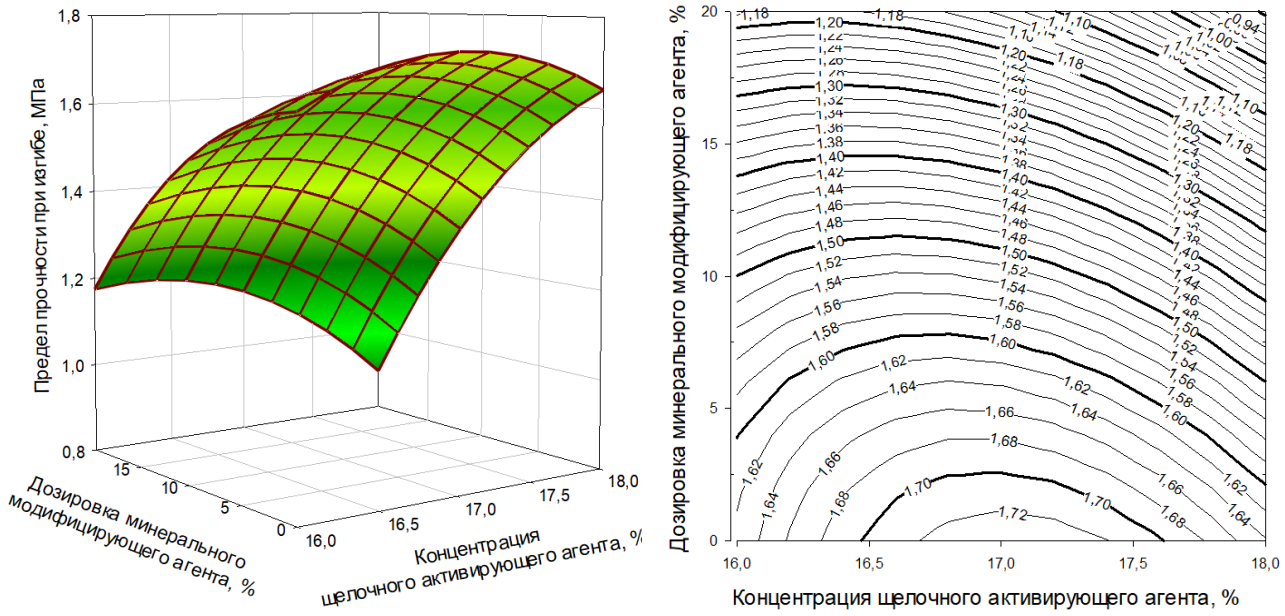
Рисунок 5.21 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации КОН и дозировки портландцемента (ПЦ)



$$Y = 19,7–0,08X_1–9,51X_2 –0,51X_1^2+0,88X_2^2–0,9X_1X_2$$

$$R^2= 0,99$$

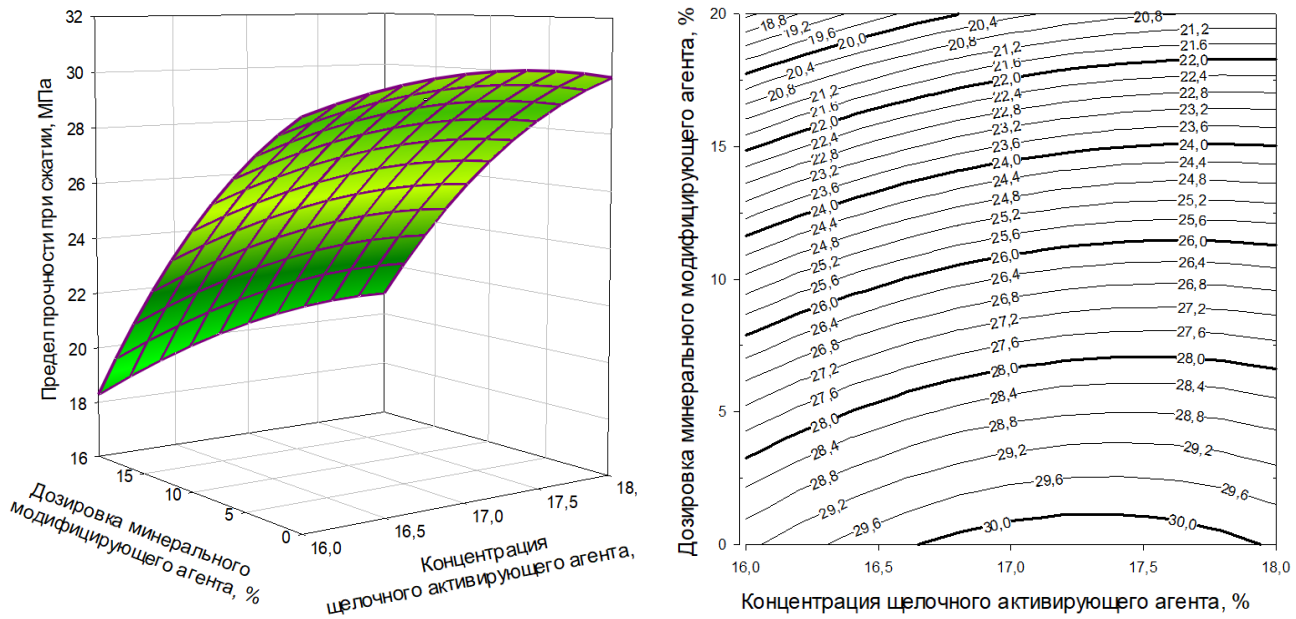
Рисунок 5.22 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации КОН и дозировки портландцемента (ПЦ)



$$Y = 1,53+0,06X_1–0,3X_2–0,1X_1^2–0,1X_2^2–0,07X_1X_2$$

$$R^2= 0,92$$

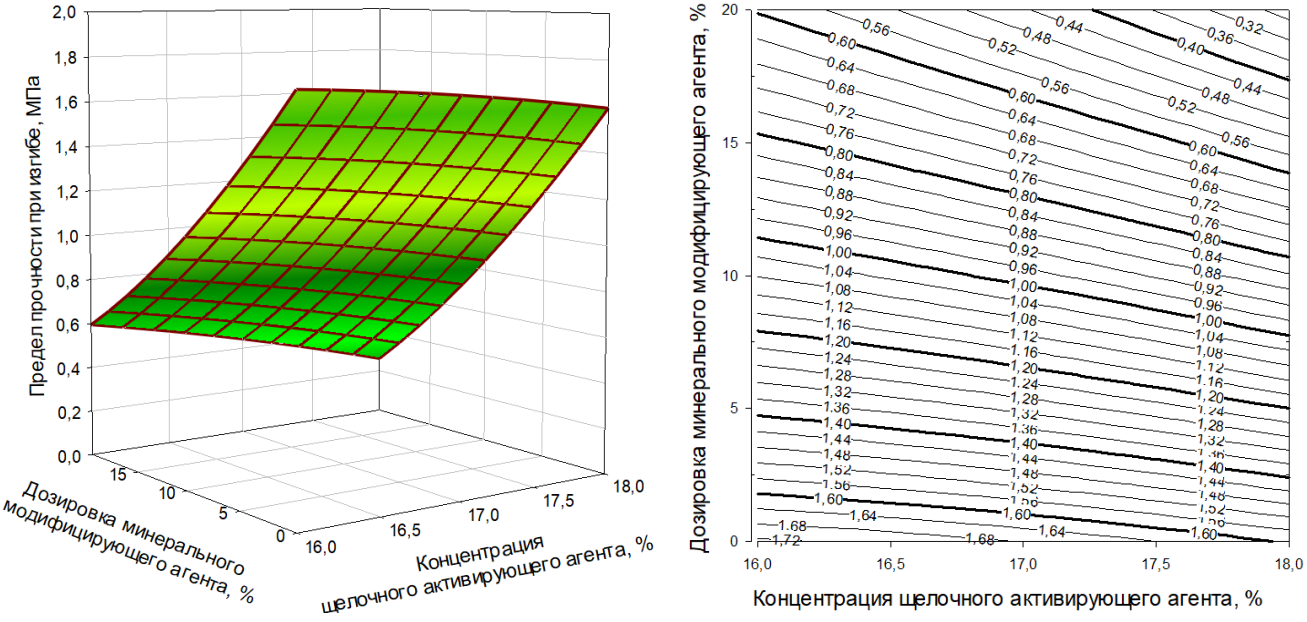
Рисунок 5.23 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации КОН и дозировки каолина (К)



$$Y = 26,4+0,85X_1–4,98X_2–0,72X_1^2–0,21X_2^2+0,42X_1X_2$$

$$R^2= 0,99$$

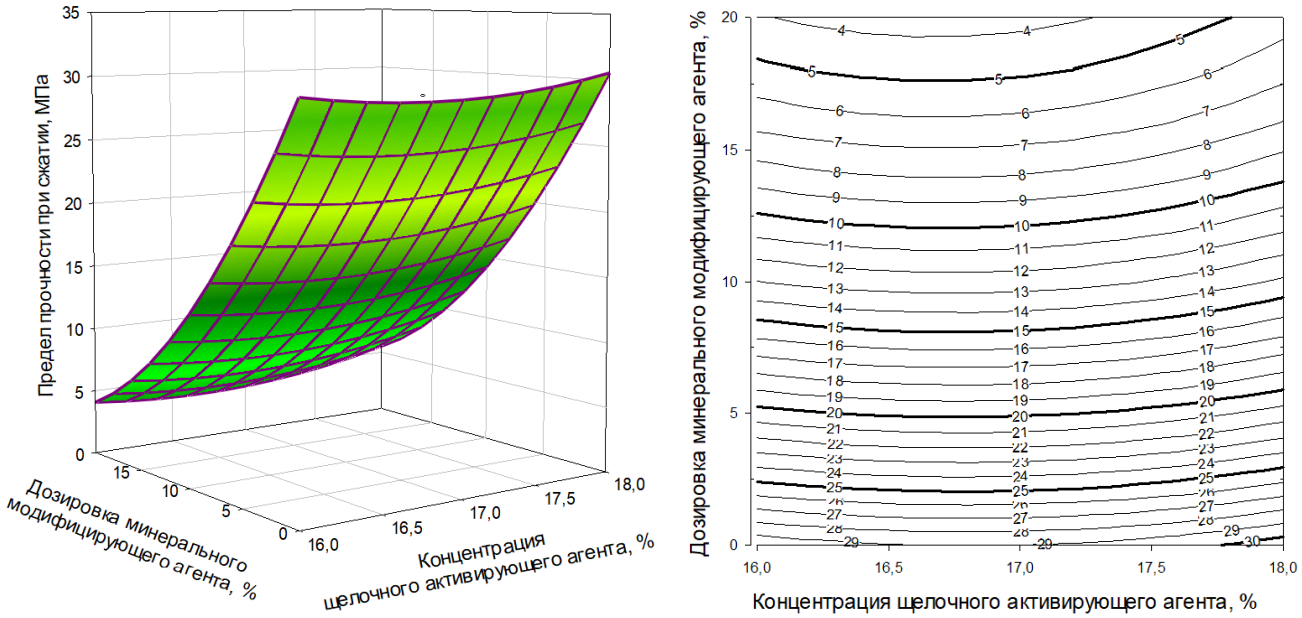
Рисунок 5.24 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации КОН и дозировки каолина (К)



$$Y = 0,98–0,05X_1–0,61X_2–0,01X_1^2+0,08X_2^2–0,1X_1X_2$$

$$R^2= 1$$

Рисунок 5.25 – Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации КОН и дозировки метакаолина (МК)



$$Y = 12,4+0,6X_1–12,7X_2+1,1X_1^2+3,9X_2^2+0,15X_1X_2$$

$$R^2= 1$$

Рисунок 5.26 – Зависимость предела прочности при сжатии от концентрации КОН и дозировки метакаолина (МК)

На основании полученных поверхностей отклика, а также их проекций, количественно отображающих взаимосвязь показателей пределов прочности при сжатии и изгибе как функций от комплекса входных параметров: дозировки минерального модифицирующего агента и концентрации щелочного активатора, были выявлены следующие наиболее эффективные комбинации для модифицированных перлитовых геополимерных паст, активированных NaOH:

– пасты, модифицированные портландцементом, при дозировке минерального модификатора 1 % и концентрации активатора – 16 % достигают показателей прочности на сжатие и на изгиб 35 МПа и 3,1 МПа, соответственно;

– пасты, модифицированные каолином, при дозировке минерального модификатора 1 % и концентрации активатора – 16,5 % достигают показателей прочности на сжатие и на изгиб 34,8 МПа и 3,1 МПа, соответственно;

– пасты, модифицированные метакаолином, при дозировке минерального модификатора 1 % и концентрации активатора – 17 % достигают показателей прочности на сжатие и на изгиб 33 МПа и 3 МПа, соответственно.

В свою очередь, для перлитовых геополимерных вяжущих, активированных

щелочью KOH, были установлены следующие наиболее эффективные комбинации параметров:

– пасты, модифицированные портландцементом, наиболее высокими прочностными характеристиками: 23,2 МПа и 1,65 МПа, характеризуются при дозировке минерального модификатора 1 % и концентрации раствора щелочи – 16,6 %;

– пасты, модифицированные каолином, наиболее высокими прочностными характеристиками: 30 МПа и 1,7 МПа, характеризуются при дозировке минерального модификатора 1 % и концентрации раствора щелочи – 17,6 %;

– пасты, модифицированные метакаолином, наиболее высокими прочностными характеристиками: 30 МПа и 1,6 МПа, характеризуются при дозировке минерального модификатора 0,6 % и концентрации раствора щелочи – 17,8 %.

Уравнения регрессии, полученные в результате статистической обработки экспериментальных данных для модифицированных перлитовых геополимерных вяжущих, также позволили установить следующие закономерности:

– для всех рассматриваемых составов геополимерных паст при формировании прочности на сжатие имеет место значимость параметра X2 (дозировка минерального модифицирующего агента) по сравнению с параметром X1 (концентрация щелочного активирующего агента), о чем свидетельствуют коэффициенты перед параметрами X2, варьируемые в диапазоне значений 5,5–14 (для NaOH-активированных геополимеров) и в диапазоне значений 5–12,7 (для KOH-активированных геополимеров), в зависимости от вида модифицирующего компонента, по сравнению с коэффициентами перед параметрами X1, которые во всех рассматриваемых уравнениях регрессии для модифицированных паст колеблются в диапазоне от 0,08 до 1,7;

– при формировании прочности на изгиб для этих же геополимерных составов параметр X2 также имеет преимущество в своей значимости по сравнению с параметром X1, но с меньшей разницей в соответствующих коэффициентах уравнения: 0,3–1,03 (для параметра X2) и 0,05–0,15 (для параметра X1);

– коэффициенты перед параметрами в уравнениях регрессии, отвечающими за совокупное действие варьируемых параметров на прочностные характеристики модифицированных геополимерных вяжущих (параметр X1X2), значительно ниже уровня значимости параметра X2 и сопоставимы по значимости с параметром X1.

Значения параметра X1X2 для всех уравнений регрессии для модифицированных геополимеров колеблются в пределах 0,02–1,6, что также указывает на низкий уровень значимости этого параметра (т.е. совместного действия параметров X1 и X2).

Для всех уравнений регрессии, описывающих матрицы планирования для модифицированных геополимерных паст, также были рассчитаны коэффициенты корреляции R^2, значения которых колеблются в диапазоне 0,92–1 и удовлетворяют критерию адекватности полученных уравнений.

При подготовке экспериментальных составов модифицированных перлитовых геополимерных суспензий было выявлено, что их компонентный состав: тип минерального модификатора и щелочного активатора оказывает значительное влияние на водопотребность (В/Т отношение) исследуемых вяжущих систем. Для установления количественной взаимосвязи отмеченных параметров были приготовлены две серии геополимерных суспензий, активированные 17 % раствором щелочей NaOH и KOH, модифицированные 10 % каждого минерального компонента: портландцемента, каолина и метакаолина[4]. В качестве критерия оценки использовалось обеспечение равной подвижности исследуемым суспензиям (рисунок 5.27).

Результаты исследования, приведенные на рисунке 5.27, показали, что тип щелочного активатора практически не оказывает влияние на водопотребность геополимерной системы. Однако, следует отметить, что геополимерные составы, активированные NaOH, демонстрируют более высокую водопотребность, в среднем на 3–4 % превышающую в геополимерных системах, активированных KOH, а тип модифицирующего минерального агента оказывает значительное воздействие на этот параметр. Важно отметить, что независимо от типа щелочного активатора каждый из исследуемых модификаторов способствует повышению показателя В/Т в

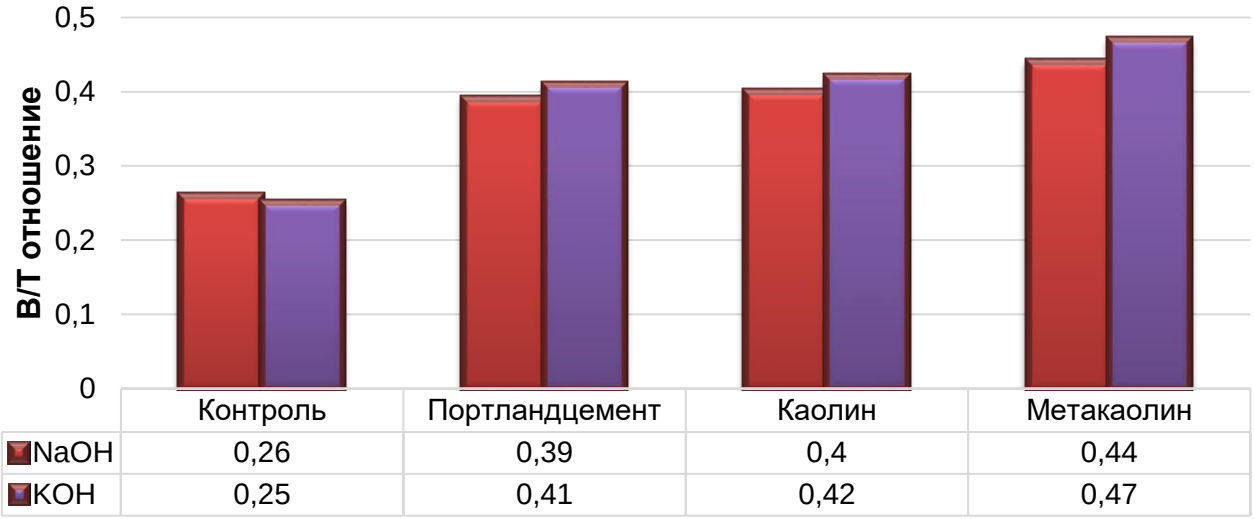
[4]Некоторые экспериментальные аспекты данного исследования опубликованы в работах:
– *Кожухова, Н.И.* Особенности модификации геополимера на основе перлита как экологически эффективного вяжущего / Н.И. Кожухова // Строительные материалы. – 2023. – № 7. – С. 60–66. – DOI: https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-815-7-60-66;
– *Kozhukhova, N.I.* Physical, Mechanical and Microstructural Characteristics of Perlite-Based Geopolymers Modified with Mineral Additives / N.I. Kozhukhova, R.A., Glazkov, M.S. Ageeva, M.I. Kozhukhova, I.S. Nikulin, I.V. Zhernovskaya // Journal of Composite Science. – 2024. – Vol. 8. – 211. https://doi.org/10.3390/jcs8060211;
– *Kozhukhova, N.I.* Effect of structure and stereochemistry on metakaolin reactivity when geopolymerization / N.I. Kozhukhova, I.V. Zhernovskaya, D.N. Danakin, A.Yu. Teslya, M.I. Kozhukhova // Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. – 2023. – P. 484-491. DOI: 10.1007/978-3-031-23390-6_61.

следующей последовательности по мере увеличения водопотребности вяжущих систем, активированных NaOH:

Портландцемент (0,39) → Каолин (0,41) →Метакаолин (0,44)

и активированных KOH:

Портландцемент (0,41) → Каолин (0,42) →Метакаолин (0,47).



	Контроль	Портландцемент	Каолин	Метакаолин
NaOH	0,26	0,39	0,4	0,44
KOH	0,25	0,41	0,42	0,47

Рисунок 5.27 – Влияние типа модифицирующего агента и щелочного активатора на водопотребность перлитовой геополимерной пасты

Выявленная закономерность для NaOH- и KOH-активированных паст находится в соответствии с аналогичными данными по водопотребности для модифицированных геополимерных аналогов на основе алюмосиликатов с аморфной структурой (глава 4.5, таблица 4.44) и находится в прямой взаимосвязи с дисперсностью рассматриваемых модификаторов.

Следующим этапом работы было установление влияния использования рассматриваемых модифицирующих агентов на условия/параметры их эффективного твердения.

Несмотря на то, что для «чистых», немодифицированных перлитовых геополимерных вяжущих была выявлена эффективность применения термической сушки по сравнению с естественными условиями твердения (глава 5.2, рисунок 5.4), структурно-химические особенности модифицирующих компонентов, отличные от перлитовой основы, способны внести коррективы в особенности структурообразования геополимерной системы в целом, и как следствие, наиболее предпочтительные параметры ее консолидации.

Для исследования были заформованы две серии образцов перлитовых геополимерных паст, активированных разными щелочными компонентами: NaOH и KOH с концентрацией раствора 17 %. В каждой серии было приготовлено по четыре состава, различающихся используемым минеральным модификатором, который вводился в вяжущую систему в количестве 10 %. Экспериментальные смеси были приготовлены с постоянной подвижностью: 110–120 мм по диаметру расплыва конуса. Две серии экспериментальных смесей геополимерных паст подвергались двум разным типам твердения: термической сушке (1) и естественному атермальному твердению (2) по следующим режимам:

– (1) отверждение в лабораторных условиях при температуре 22±3 °C и относительной влажности 34–38 % в течение 24 часов → нагрев в сушильном шкафу до температуры 70 °C в течение 2 часов → изотермическая выдержка при температуре 70 °C в течение 24 часов → охлаждение до температуры 22±3 °C в течение 2–2.5 часов → расформовка и выдержка в лабораторных условиях до момента испытания;

– (2) отверждение в лабораторных условиях при температуре 22±3 °C и относительной влажности 34–38 % до момента испытания.

Для затвердевших модифицированных геополимерных суспензий определяли предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток.

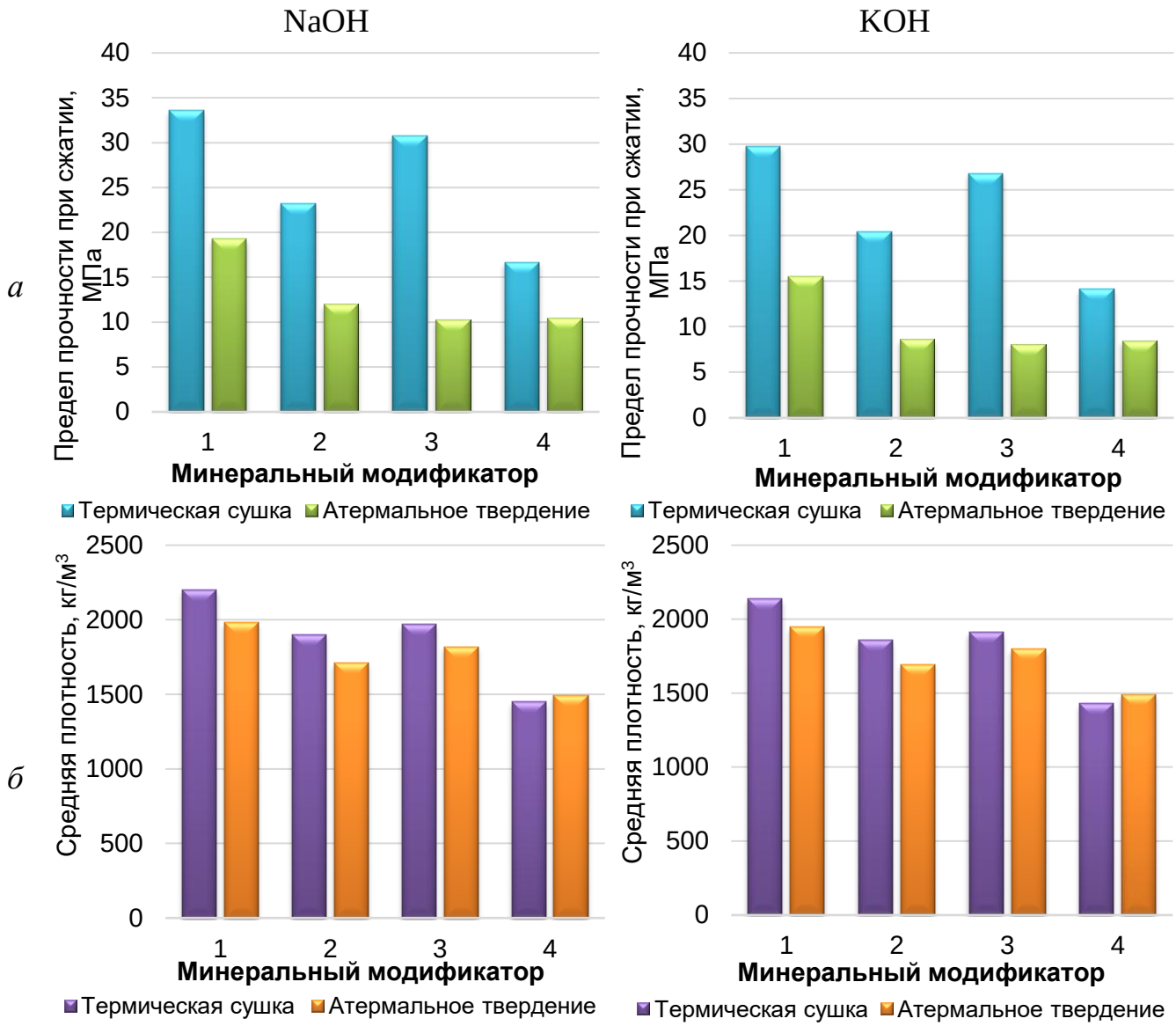
Полученные графические зависимости, отраженные на рисунке 5.28, в первую очередь, позволили установить наличие значительных различий в прочностных показателях и значениях средней плотности для геополимерных паст, активированных обоими видами щелочей и модифицированных разными минеральными компонентами, твердеющих в разных условиях.

Экспериментальные результаты продемонстрировали, что независимо от условий твердения, введение минерального модифицирующего агента в перлитовую геополимерную систему приводит к существенной деградации ее прочностных характеристик и формированию менее плотной структуры.

Однако, в разных условиях консолидации степень негативного эффекта от модификации тем или иным минеральным компонентом носит разный характер. Так, негативный эффект модификатора увеличивается в следующей последовательности:

– при термической сушке: *Контроль → Каолин → Портландцемент → Метакаолин*;

– при атермальном твердении: *Контроль* → *Портландцемент* → *Каолин* → *Метакаолин*.



Минеральный модификатор: **1** – Контроль; **2** – Портландцемент; **3** – Каолин; **4** – Метакаолин

Рисунок 5.28 – Предел прочности при сжатии (*а*) и средняя плотность (*б*) геополимерных паст, полученных на основе перлита с различными минеральными модификаторами и при разных условиях твердения

Сравнительная оценка показателей компрессионной прочности на сжатие модифицированных перлитовых геополимерных паст позволила выявить, что в условиях термической сушки наиболее слабый каркас формируется при модификации метакаолином: 16,7 МПа и 14,1 МПа, а наиболее прочный каркас (без учета

контрольного немодифицированного состава) демонстрируют геополимерные образцы, модифицированные каолином: 30,8 МПа и 26,8 МПа, в NaOH- и KaOH-активированных пастах, соответственно.

В то же время, в условиях атермального твердения, наиболее слабый прочностной каркас формируется в вяжущих системах, модифицированных каолином, при активации обеими щелочами, а наиболее высокую прочность (без учета контрольного состава) демонстрируют геополимерные пасты, модифицированные портландцементом.

Оценка показателей средней плотности продемонстрировала общую тенденцию к формированию менее плотной структуры в геополимерных системах, консолидированных в условиях атермального твердения по сравнению с образцами, твердевшими в условиях термической сушки. Однако, снижение средней плотности незначительно и не превышает 15 % для всех экспериментальных составов.

При этом, для составов, модифицированных метакаолином при использовании обоих типов щелочей, наблюдается незначительное уплотнение. Это может быть ассоциировано с отсутствием дополнительного негативного воздействия от миграции влаги в объеме геополимерного массива в условиях термического воздействия, которое усиливает разрыхляющий эффект в структуре.

Таким образом, использование атермального твердения для модифицированных перлитовых геополимерных систем демонстрирует формирование значительно менее прочного каркаса и менее плотной структуры не зависимо от типа модификатора и типа щелочного активатора.

5.4 Свойства перлитовых геополимерных вяжущих в разных условиях воздействия окружающей среды

В главах 5.2–5.3 диссертации были подобраны наиболее эффективные с точки зрения прочностных показателей составы немодифицированных и модифицированных перлитовых геополимерных вяжущих в результате выявления наиболее оптимальных комбинаций параметров их синтеза. Однако, важно отметить, что для установления потенциальных сфер их практического применения, а также ана-

лиза эффективности их функционирования в процессе эксплуатации, целесообразно изучить их поведение и свойства, моделирующей реальные условия их использования.

Так, по аналогии с геополимерными вяжущими на основе зол-уноса, разработанными и изученными в главе 4 диссертации, для перлитовых аналогов также были проанализированы особенности поведения в условиях воздействия водной среды (глава 5.4.1.), а также изучены их биопозитивные характеристики (глава 5.4.2). Важно отметить, что исследования проводились для составов, выявленных как наиболее эффективные / оптимальные.

5.4.1 Оценка воздействия водной среды на характеристики перлитовых геополимерных вяжущих

Поведение перлитовых геополимерных вяжущих в условиях водной среды в консолидированном состоянии определялось по их показателям водопоглощения и водостойкости в соответствии с ГОСТ 12730.3–78 [417] и методикой, описанной В.Г. Микульским [418], соответственно. Для определения водостойких характеристик на основе ранее рационально подобранных составов немодифицированных и модифицированных геополимерных паст была осуществлена формовка двух серий экспериментальных образцов, твердение которых осуществлялось по температурно-влажностному режиму, описанному в главе 5.1.3 (рисунок 5.9). Первая серия образцов подвергалась высушиванию до постоянной массы перед каждым испытанием на прочность. Вторая серия образцов была погружена в емкость с водой с последующим их извлечением непосредственно перед испытанием. Согласно используемой методике, продолжительность выдержки исследуемых объектов пред определением их прочностных показателей в водонасыщенном состоянии не регламентируется, поэтому в рамках исследования контрольные точки выдержки затвердевших экспериментальных образцов-кубов были выбраны произвольно: 2, 15 и 30 суток, с целью определения динамики изменения показателя водостойкости исследуемых геополимеров во времени. Образцы второй серии после извлечения из емкости с водой промакивались сухой тряпкой для удаления поверхностной влаги.

Далее, подготовленные образцы-кубы геополимерных паст подвергались испытанию на определение компрессионной прочности.

В соответствии с упомянутой методикой, в качестве индикатора, определяющего степень устойчивости экспериментальных образцов в водонасыщенном состоянии, использовался коэффициент размягчения ($К_{разм}$), рассчитываемый как отношение показателей компрессионной прочности после и до выдержки в водонасыщенном состоянии по формуле (5.1):

$$К_{разм} = \frac{R_{сж.1}}{R_{сж.2}}, \quad (5.1)$$

где $R_{сж.1}$ – предел прочности при сжатии геополимерного образца до выдержки в водонасыщенной среде, МПа;

$R_{сж.2}$ – предел прочности при сжатии геополимерного образца после выдержки в водонасыщенной среде, МПа.

В соответствии с описываемой методикой, материал принято считать водостойким, если $К_{разм} \geq 0{,}8$.

Для обеспечения сравнительного анализа в рамках исследования также был изучен цементный камень в возрасте 28 суток.

Полученные в результате испытаний прочностные характеристики и коэффициенты размягчения, отражены в таблице 5.11.

Данные таблицы 5.11 демонстрируют колебания значений параметра $К_{разм}$ в пределах 1 для немодифицированных перлитовых геополимерных составов, что соответствует высокому показателю водостойкости, сопоставимому с аналогичными значениями для цементного камня, как традиционно водостойкого материала.

Кроме того, оценка полученных данных для немодифицированных паст показала, что значения $К_{разм}$ для KOH-активированных геополимеров имеет более высокие значения (в среднем, на 7 %) по сравнению NaOH-активированных аналогов. Вероятно, это вызвано с тем, что, Na^+ катионы в виду меньшего размера по сравнению с размерами $К^+$ катионов (1,89 Å и 2,36 Å, соответственно) обладают более высокой мобильностью и, как следствие, более активной миграцией в водной среде в результате растворения метастабильных в таких условиях минеральных фаз, что приводит к нарушению целостности геополимерной структуры и, как результат, ее ослаблению. В подтверждение/опровержение выдвинутого предположения была

изучена кинетика изменения содержания оксидов Na_2O и K_2O для геополимерных паст, активированных соответствующими щелочами в разном возрасте испытания: 2, 15 и 30 суток (таблица 5.12).

Таблица 5.11 – Показатели водостойкости перлитовых геополимерных вяжущих в зависимости от состава и длительности выдержки в водной среде

Наименование параметра	Длительность выдержки в водной среде, сут					
	Активатор – NaOH			Активатор – KOH		
	2	15	30	2	15	30
Немодифицированные						
$R_{сж.1}$, МПа	9,5	27,4	34,2	19	20,2	29,9
$R_{сж.2}$, МПа	9,1	27,1	35,2	20,9	21,6	32,3
$К_{разм}$	0,96	0,99	1,03	1,1	1,07	1,08
ПЦ-модифицированные						
$R_{сж.1}$, МПа	6,1	19,1	23,6	12,2	14	20,8
$R_{сж.2}$, МПа	4,9	16,3	20,2	8,9	11,2	17,1
$К_{разм}$	0,8	0,85	0,88	0,73	0,8	0,82
К-модифицированные						
$R_{сж.1}$, МПа	9,3	25,7	31	17,2	18,2	26,9
$R_{сж.2}$, МПа	6,5	20,3	26	11,2	13,5	22,9
$К_{разм}$	0,69	0,78	0,84	0,65	0,74	0,85
МК-модифицированные						
$R_{сж.1}$, МПа	2,2	11,5	16,9	6,7	8,8	14,5
$R_{сж.2}$, МПа	0,5	4,2	9,7	1,3	2,7	7,8
$К_{разм}$	0,22	0,36	0,57	0,2	0,31	0,54
Цементный камень						
Время выдержки, сут	2		15		30	
$R_{сж.1}$, МПа	14,4		39,7		51,3	
$R_{сж.2}$, МПа	142		38,5		51,8	
$К_{разм}$	0,99		0,97		1,01	

Анализ химического состава экспериментальных данных немодифицированных геополимерных паст показал, что после 30-суточного выдерживания образцов

в воде наблюдается снижение концентрации Na_2O и K_2O по сравнению с их исходными показателями на 45 % и 32 %, соответственно.

Таблица 5.12 – Кинетика изменения химического состава немодифицированных перлитовых геополимерных паст в водной среде

Вид активатора	Содержание щелочного оксида, соответствующего применяемому активатору (мас. %)				Снижение концентрации щелочного оксида, %		
	Исх.	2 сут.	15 сут.	30 сут.	2 сут.	15 сут.	30 сут.
NaOH	16,37	10,66	10,63	8,98	34,9	35	45
KOH	16,53	12,4	12,3	11,2	23	26	32

В тоже время, результаты эксперимента показали, что модификация перлитовых геполимерных вяжущих систем с помощью используемых минеральных компонентов каолина и метакаолина приводит к значительному снижению их водостойкости до 81 %. В свою очередь, этот показатель для геополимерных паст, модифицированных портландцементом, снижается незначительно (до 16 %) по сравнению с немодифицированными аналогами независимо от типа щелочного активатора. Вероятно, это связано с тем, что несмотря формирование менее прочного каркаса в вяжущей системе «перлит – портландцемент – щелочной активатор», в процессе гидратации портландцементного модификатора образуются водостойкие C-S-H фазы.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволили установить, что немодифицированные геополимерные пасты со средними значениями $К_{разм}$ 0,99 и 1,08, а также пасты, модифицированные портландцементом со значениями $К_{разм}$ 0,84 и 0,85 (в 30-суточном возрасте), активированные щелочами NaOH и KOH, соответственно, следует отнести к водостойким материалам.

Согласно нормативной документации [417] водопоглощение исследуемых составов геополимерных паст определялось на затвердевших образцах (в 28-суточном возрасте), высушенных до постоянной массы в сушильном шкафу, которые предварительно взвешивались и затем погружались в емкость с водой. Через каждые 24 часа образцы извлекались их емкости, промакивались сухой тряпкой и взвешивались. Эксперимент проводился до достижения постоянной массы образцов-кубов в

водонасыщенном состоянии. Таким образом, общая продолжительность эксперимента составила 48 часов. Показатели водопоглощения W_m рассчитывались на основании полученных значений масс образцов посредством следующей формулы (5.2):

$$W_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (5.2)$$

где m_1 – масса образца-куба, высушенного до постоянной массы, г;

m_2 – масса образца-куба, насыщенного водой в течение 48 часов до постоянной массы, г.

В качестве сравнительного материала, как и в случае с определением водостойкости, в рамках эксперимента применялся цементный камень в 28-суточном возрасте.

Анализ полученных показателей водопоглощения для экспериментальных образцов геополимерных паст, представленных в таблице 5.13, позволил установить, что для немодифицированных составов эти значения варьируются в диапазоне 9,5–10,4 %. Причем, образцы из NaOH-активированного геополимера демонстрируют значение W_m, на 9,4 % превышающее для КОН-активированного аналога.

Таблица 5.13 – Показатели водопоглощения перлитовых геополимерных паст разного состава

Наименование состава*	Геополимерные пасты, активированные					
	NaOH			KOH		
	m_1, г	m_2, г	W_m, %	m_1, г	m_2, г	W_m, %
1	13,4	14,8	10,4	11,5	12,6	9,5
2	14,6	17,5	19,6	12,3	14,4	17,2
3	13	14,9	14,8	11,1	12,6	13,9
4	12,6	17,8	41,9	9,4	13,2	40,3
Цементный камень						
m_1, г		m_2, г		W_m, %		
14,6		15,7		7,5		

* 1 – Немодифицированные пасты; 2 – ПЦ-модифицированные пасты; 3 – К-модифицированные пасты; 4 – МК-модифицированные пасты

По сравнению с цементным камнем, немодифицированные геополимерные

пасты имеют более высокие показатели W_m, на 38,6 % и 26,7 %, для NaOH- и KOH-активированных вяжущих, соответственно. Однако, учитывая тот факт, что эксперимент на определение водопоглощения проводился в течение довольно длительного времени (выдержка в водной среде в течение 48 часов), при сохранении прочностных показателей (в соответствии с данными таблицы 5.3), более высокие показатели W_m, для немодифицированных геополимеров по сравнению с цементным камнем могут быть объяснены их более пористой структурой.

В свою очередь, полученные экспериментальные данные для модифицированных геополимерных составов продемонстрировали значительно более высокие показатели параметра W_m, по сравнению немодифицированными пастами. Диапазон увеличения водопоглощения колеблется от 19,6 % до 41,9 % – для NaOH-активированных паст, и от 17,2 % до 40,3 % – для KOH-активированных паст в зависимости от типа модифицирующего агента. Следует отметить, что среди модифицированных перлитовых геополимерных систем минимальный прирост параметра W_m наблюдается при использовании ПЦ-модификатора, а максимальный прирост – при использовании метакаолина. Это может быть связано с тем, что модификация перлитовых паст приводит к формированию более рыхлой структуры, в большей степени, проявляющейся в МК-модифицированных геополимерных вяжущих.

Однако, важно отметить, что несмотря на полученные данные водостойкости и водопоглощения для исследуемых геополимерных составов, применяемые методики не способны в полной мере смоделировать реальные условия их эксплуатации в изделиях, которые предполагают миграцию влаги в результате круговорота воды в природе. В свою очередь, в эксплуатируемом материале эта совокупность процессов реализуется в следующей форме: попадание атмосферных осадков на поверхность материала – фильтрация – накопление – испарение (поверхностное и объемное). В результате подобных явлений в материале интенсифицируются процессы миграции легкорастворимых в воде соединений, что приводит к разрушению структуры в различной степени и, как следствие, вымыванию растворенных компонентов.

В связи с этим, следующим этапом исследования было изучение поведения и устойчивости консолидированных геополимерных паст к циклическому воздействию влаги, реализованное с помощью прибора Сокслета [436], метод основан на непрерывной фильтрации влаги через тело экспериментального образца в течение

заданного времени с последующей оценкой таких его параметров как потеря массы и изменение компрессионной прочности (посредством сопоставления соответствующих значений до и после испытания).

Для проведения эксперимента были подготовлены две серии образцов перлитовых геополименых паст оптимальных составов кубической формы с длиной ребра 2 см. Заформованные образцы-кубы были подвержены консолидации в условиях термической сушки, реализуемой по режиму, описанному в главе 5.1.3 (рисунок 5.9). Непосредственно перед испытанием для образцов в естественно влажном состоянии была определена масса. Первая серия образцов погружалась в цилиндрическое тело экстрактора Сокслета.

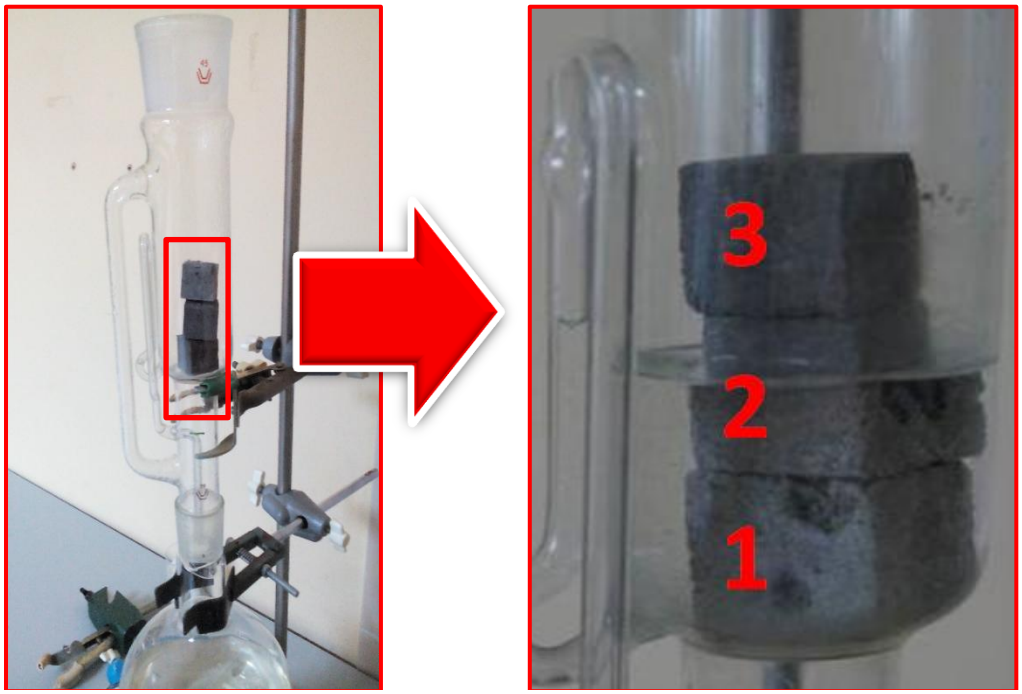


Рисунок 5.29 – Визуализация циклического воздействия воды на геополимерные образцы в приборе Сокслета с 3-мя уровнями обводнения: 1 – полное обводнение; 2 – частичное обводнение; 3 – отсутствие обводнения

В свою очередь, в теле экстрактора образцы подвергались 3-м уровням обводнения: полное обводнение, частичное обводнение и отсутствие обводнения (т.е., пребывание в насыщенном влагой воздухе). Вторая серия экспериментальных образцов-кубов на протяжении всего экспериментального исследования выдерживалась в естественных лабораторных условиях: температура 22±3 ºС и относительная

влажность 35−40 %. Визуализация принципиальной установки для изучения циклического воздействия воды с помощью экстрактора Сокслета представлена на рисунке 5.29.

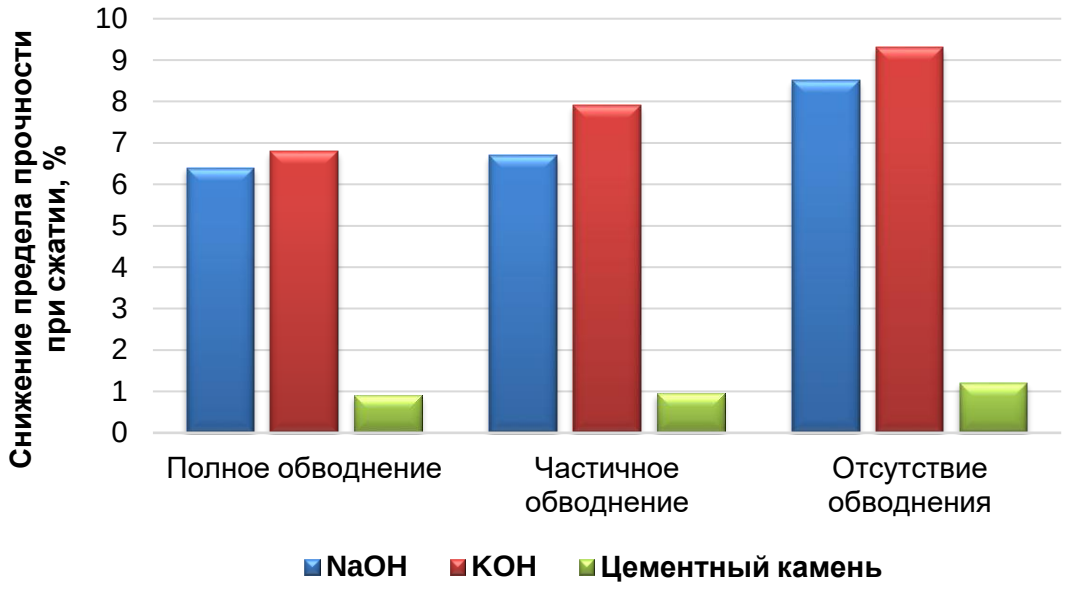
В соответствии с методикой, в приемное устройство колбообразной формы (нижняя часть установки) вводится 500 мл дистиллированной воды, которая в процессе эксперимента, посредством нагнетающего давления, из приемного устройства поднимается в верхнюю цилиндрическую часть, где располагаются экспериментальные образцы и, просачиваясь сквозь них, аккумулируется в этом отделе до достижения некоего предельного уровня, который, в свою очередь, определен уровнем прикрепленной к цилиндрической емкости боковой трубки, выполняющей функцию сифона. Посредством этой трубки накопившаяся вода после фильтрации через экспериментальные образцы, поступает в исходное колбообразное приемное устройство. Как правило, в составе отфильтрованной воды (в случае наличия в исследуемых материалах легкорастворимых соединений) присутствуют дополнительные инородные компоненты – продукты вымывания, концентрация которых после каждого цикла увеличивается. Причем, превалирующая доля вымываемых компонентов – это катионы щелочных металлов. В связи с этим в рамках эксперимента через каждые 24 часа осуществлялось измерение pH-показателя циркулирующей воды. Общая продолжительность эксперимента составила 15 суток.

Следует отметить, что этот эксперимент был реализован на немодифицированных образцах геополимерных паст как на модельных системах с наиболее предпочтительными показателями водостойкости и водопоглощения и, как следствие, предполагаемой наибольшей устойчивостью к вымыванию в процессе циклического воздействия влаги. В качестве референтного материала также использовался цементный камень в возрасте 28 суток. Индикаторами устойчивости геополимерных образцов к циклическому вымыванию выступали такие показатели как уменьшение массы и снижение прочности на сжатие. Полученные результаты эксперимента отражены на рисунке 5.30.

Анализ динамики pH-показателя позволил установить, что для экспериментальных образцов, в том числе, и референтного цементного камня, после первых 24 часов испытания имеет место увеличение щелочности в исследуемых водных средах до 5,8 – для KOH-активированного геополимера и цементного камня и до 5,9 –

для NaOH-активированного геополимера (по сравнению с начальным pH-значением среды до проведения эксперимента – 5,6). Этот факт подтверждает процесс вымывания несвязанных/растворенных щелочных компонентов из экспериментальных образцов. Последующие замеры pH-показателей экспериментальных сред демонстрировали повышение щелочности в меньшей степени с постепенным возвращением их pH-показателей до исходного значения (pH = 5,6) после 5 дней испытания. Следует отметить, что в течение следующих 10 суток pH-значения сред не изменялось.

а



б

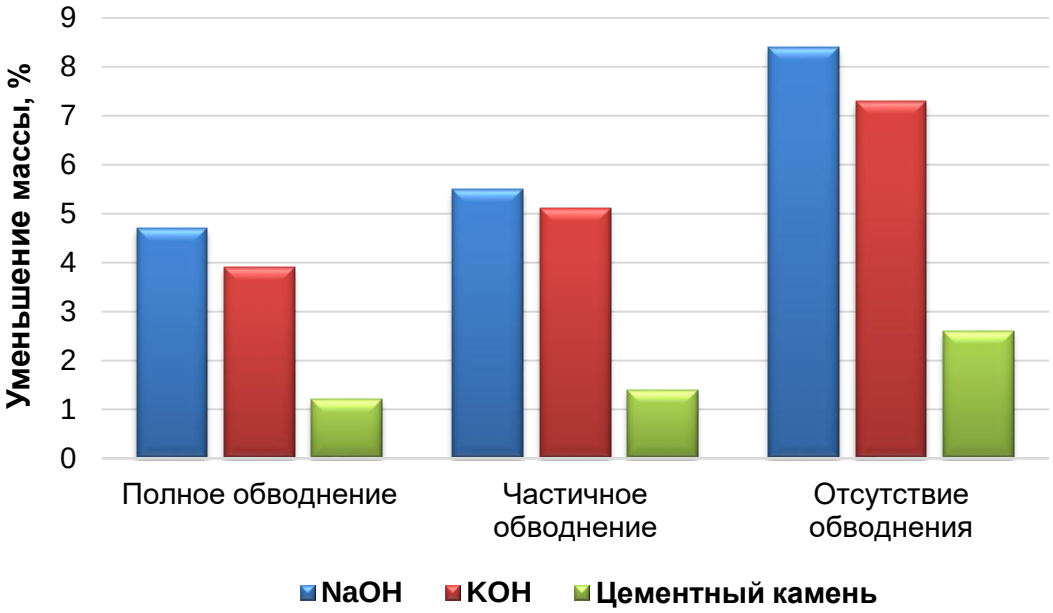


Рисунок 5.30 – Изменение показателей геополимерных перлитовых паст после испытания на циклическое воздействие влаги в приборе Сокслета: *а* – предела прочности при сжатии (%); *б* – массы (%)

В свою очередь, анализ данных рисунка 5.30 косвенно подтверждает факт вымывания метастабильных минеральных компонентов в геополимерных образцах в виде уменьшения масс экспериментальных кубов и деградации их компрессионной прочности.

Причем, изменения в массе и прочности наблюдаются не только в зависимости от состава (типа используемого щелочного активатора), но и от уровня обводнения экспериментальных образцов. Так, максимальное снижение в массе наблюдается для образцов, активированных NaOH, испытанных на нулевом уровне обводнения (отсутствие обводнения): 8,4 %. В то же время, наибольшей деградацией прочности (9,3 %) характеризуется образец, активированный KOH в аналогичных условиях. При этом, минимальные изменения значений по обоим параметрам характерны для цементного камня вне зависимости от степени обводнения.

Кроме того, наблюдается тенденция снижения по массе и прочности для всех исследуемых материалов по мере снижения степени обводнения экспериментальных образцов от 4,7 % до 8,4 % и от 6,4 % до 8,5 % – для NaOH-активированных систем; от 3,9 % до 7,3 % и от 6,8 % до 9,3 % – для KOH-активированных систем; от 1,2 % до 2,6 % и от 0,9 % до 1,2 % – для цементного камня, соответственно.

Как уже было отмечено, значительная доля вымываемых компонентов представляет собой катионы щелочных металлов, которые выступают в качестве щелочных активаторов в исследуемых геополимерных системах и являются неотъемлемым элементом структуры прочностного каркаса. В связи с этим можно предположить, что снижение прочностных характеристик геополимерных образцов в процессе эксперимента, в частности, обусловлено, вымыванием структурообразующих элементов – щелочных катионов.

На основании результатов трех видов испытаний перлитовые геополимеры в условиях водной среды продемонстрировали следующее:

– немодифицированные геополимерные пасты, активированные щелочами NaOH и KOH, являются водостойкими и характеризующиеся невысокими показателями водопоглощения, сопоставимыми с аналогичными значениями для цементного камня;

– деградация компрессионной прочности немодифицированных геополимер-

ных образцов в условиях циклического воздействия влаги более проявлена по сравнению с цементным камнем, но не превышает 9,3 %.

– введение модифицирующих компонентов в состав перлитовой геополимерной системы приводит к существенному ухудшению по показателям водопоглощения и водостойкости.

5.4.2 Оценка биопозитивных характеристик перлитовых геополимерных вяжущих

Согласно полученным экспериментальным результатам, отраженным в главах 5.2 и 5.3 диссертации, щелочная активация перлита, как представителя низкокальциевого алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры, продемонстрировала возможность синтеза геополимерных вяжущих систем с относительно высокими значениями прочностных показателей (до 37 МПа), что предполагает многообещающие перспективы их применения в строительной отрасли.

На данном этапе исследования, преследуя попытку расширения возможных практических сфер использования геополимерных композитов, которые в процессе эксплуатации подвергаются различным условиям воздействия и, в частности, агрессивным, были проведены исследования, направленные на изучение поведения перлитовых геополимерных паст в условиях биокоррозионного воздействия, по аналогии с геополимерными вяжущими на основе алюмосиликатов аморфной структуры (см. главу 4.7). В качестве объектов биологического воздействия были использованы разновидности плесневых грибов трех семейств: *Aspergillusterreus Thorn, Penicillium cyclopiumWestllng и Chaetomium globosum Kunze*, как представителей микроскопической фауны, которые, на основании практической статистики, встречаются в реально существующем микоценозе, на поверхности строительных объектов.

Используемые представители плесневых грибов удовлетворяют следующим основным требованиям их применения в качестве тест-объектов: а) наличие в нормативных документах РФ; б) используемые тест-объекты должны встречаться в ка-

честве реальных источников агрессивного воздействия (биокоррозии) на строительные элементы в процессе их функционирования; в) возможность осуществления визуального экспресс-анализа агрессивного воздействия тест-объектов на исследуемый материал, а также обеспечение наглядности степени его поражения и последующего негативного эффекта.

Оценка резистивности или фунгицидности перлитовых геополимеров к воздействию указанных микроорганизмов осуществлялась на основании стандартизированного метода, описанного в соответствующей нормативной документации – ГОСТ 9.048–91 [371].

Принцип применяемой методики заключается в установлении жизнеспособности грибов-деструкторов по активности их роста и проявления репродуктивной функции на поверхности образцов исследуемых геополимерных паст в затвердевшем состоянии. Степень фунгицидности, в свою очередь, оценивалась по наличию и площади распространения так называемой ингибиторной зоны, в которой отсутствует проявление какой-либо активности тестовых плесневых грибов. Среди 4-х методов испытаний на грибостойкость, описанных в ГОСТ 9.048–91, в рамках данного исследования был использован Метод 4, непосредственно ориентированный на влияние интенсивного развития плесневых грибов на работоспособность исследуемых изделий.

Следует отметить, что оценка фунгицидных свойств осуществлялась для модельных NaOH-активированных немодифицированных геополимерных паст, оптимального состава (т.е. обеспечивающего наиболее высокие показатели прочности на сжатие и изгиб), подобранного в главе 5.2 диссертации и отраженного в таблице 5.8.

Для апробации Метода 4 применительно к перлитовым геополимерным составам, были приготовлены экспериментальные образцы в форме призм с габаритными размерами 10х10х30 мм. Консолидация заформованных геополимерных вяжущих осуществлялась по режиму, подобранному как оптимальный для данной геополимерной системы, отображенному ранее, на рисунке 5.9. Испытание затвердевших геополимерных камней на проявления фунгицидных свойств осуществлялось в 28-сточном возрасте образцов.

В качестве основных этапов эксперимента следует выделить следующие:

1. Приготовление питательной среды как подложки для испытуемого материала. В качестве питательной среды применялась среда Чапека Докса, компонентный состав и процедура приготовления которой представлены на рисунке 5.31.



Рисунок 5.31 – Компонентный состав схема приготовления питательной среды Чапека Докса

2. Размещение питательной среды в объеме 15 мл в предварительно стерилизованные чашки Петри, применяемые в качестве экспериментальных емкостей с последующим ее застыванием;

3. Приготовление трех видов агрессивных сред в виде гомогенных суспензий на основе плесневых грибов *Aspergillusterreus Thorn, Penicillium cyclopiumWestllng и Chaetomium globosum Kunze*. Для обеспечения требуемой гомогенизации суспензий, после введения сухих спор микроорганизмов в водопроводную воду объемом ≈50 см^3, полученная смесь подвергалась попеременному встряхиванию, перемешиванию, а также растиранию стеклянной палочкой, снабженной резиновой насадкой-наконечником.

4. Фильтрация агрессивной среды и заражение оставшейся органической частю поверхности экспериментальных образцов;

Размещение зараженных образцов в подготовленные чашки Петри и их вы-

держка в течение 28 суток при следующих условиях: температура 27±4 °С, относительная влажность ≈ 93–95 %.

Рассматриваемый метод оценки также носит количественный характер и заключается в классификации степени фунгицидности исследуемого материла по 5-бальной градации, на основании критериев визуального анализа, проиллюстрированных на рисунке 5.32.

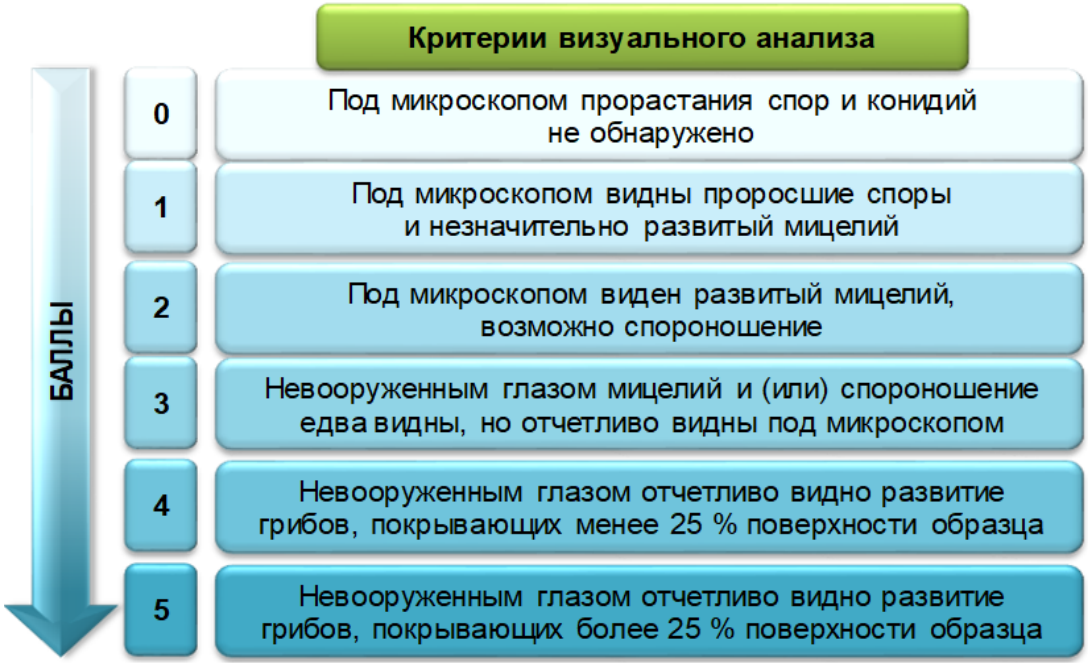


Рисунок 5.32 – Классификация степени фунгицидности материала в соответствии с ГОСТ 9.048–91

Приведенную на рисунке 5.32 классификацию следует интерпретировать следующим образом: материалы, которым присвоены баллы 0 и 5, характеризуются высокой степенью фунгицидности (т.е. максимальным угнетающим действием на развитие тестовых микроорганизмов) и ее отсутствием (т.е. наличие угнетающего эффекта не проявлено), соответственно.

После выдержки зараженных спорами грибов экспериментальных образцов-призм в заданных агрессивных условиях на протяжении 28 дней оценку активности развития плесневых микроорганизмов производили путем визуального анализа на основании классификации, отраженной на рисунке 5.32. Для обеспечения наглядности проводимого исследования, фотографии экспериментальных геополимерных призм до и после 28-суточного испытания под действием разных видов плесневых грибов представлены на рисунке 5.33.

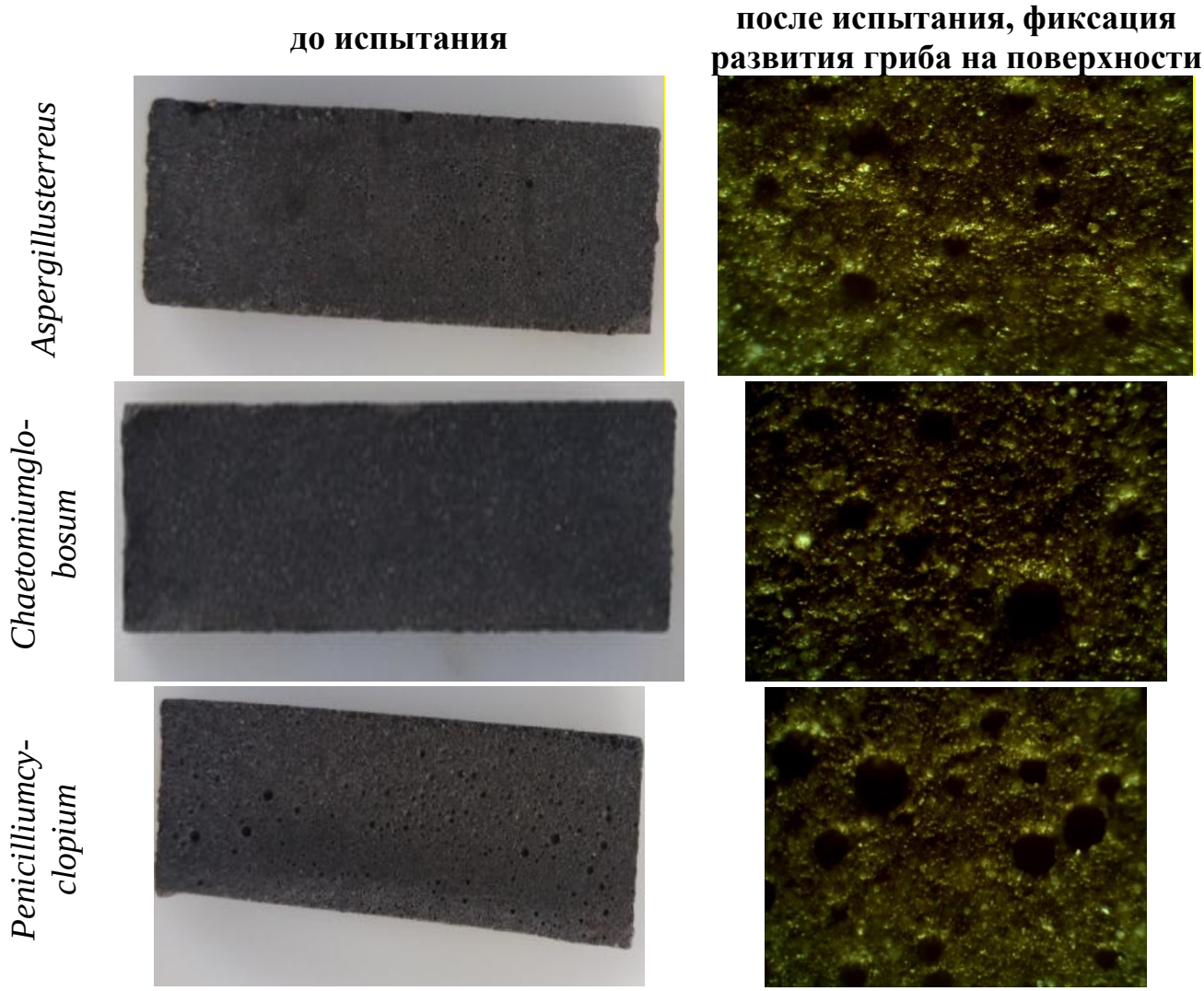


Рисунок 5.33 – Развитие микроорганизмов на поверхности зараженного перлитового геополимера

Полученные данные для геополимерных образцов после испытания на фунгицидность, которые были проанализированы в количественной интерпретации в соответствии с классификацией рисунка 5.32, отражены в таблице 5.14. Так, визуальный и количественный анализ показал, что рассматриваемый представитель перлитового геополимера демонстрирует отсутствие прорастания спор и конидий на поверхности образца (рисунок 5.33) для всех трех используемых представителей микроорганизмов, что классифицируется как 0 баллов. Переводя указанное балльное обозначение на язык «степени фунгицидности», то исследуемый материал демонстрирует высокую степень устойчивости к агрессивному воздействию плесневых грибов, как одной из разновидностей биокоррозии.

Таким образом, исследования геополимерных вяжущих на основе алюмосили-

ката скрытокристаллической структуры в разных условиях воздействия окружающей среды показали их высокие показатели водостойкости, даже при циклическом воздействии влаги и низкие значения по водопоглощению. Кроме того, перлитовые геополимеры продемонстрировали устойчивость к биокоррозии. Таким образом, композиты на основе перлитовых геополимеров можно рассматривать с точки зрения потенциального применения в подобных условиях эксплуатации.

Таблица 5.14 – Показатели количественной оценки фунгицидности перлитовых геополимерных вяжущих

Вид плесневого гриба	*Aspergillus terreus*	*Chaetomiumglobosu*	*Penicilliumcyclopium*
Балл	0	0	0

Однако, следует отметить, что отмеченные показатели характерны только для немодифицированных геополимерных представителей. В свою очередь, введение рассматриваемых минеральных модификаторов приводит к радикальному ухудшению отмеченных эксплуатационных характеристик.

5.5 Реологические характеристики геополимерных вяжущих

Следует отметить, что неотъемлемой частью в цепи поисково-исследовательского процесса при проектировании новых или модификации уже существующих вяжущих систем общестроительного или узко-ориентированного специального назначения является их поведение в свежеприготовленном, т.е. текучем состоянии под действием внешних динамических нагрузок. Этот функционал вяжущих систем активно проявляет себя при формовании изделий на предприятиях, а также в процессе их транспортировки в бетоносмесителях и по трубопроводам с дальнейшей заливкой конструкций в условиях *in situ*, т.е. на стройплощадке. По этой причине, изучение реологии вяжущих систем в их пластично-вязком состоянии является важным аспектом, который, зачастую, выступает определяющим, поскольку это позволяет понять целесообразность их практического применения в условиях различного внешнего механического воздействия и, как следствие, позволяет выявить потенциальные сферы их эффективного внедрения. Поскольку геополимеры

можно отнести к относительно новым, слабо изученным и, в этой связи, ограниченно применяемым в реальной строительной практике вяжущим системам, изучение их реотехнологических характеристик является весьма актуальным.

В главе 4.5 диссертации реологические параметры были изучены для геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатов аморфной структуры. Однако, как правило, реология вяжущих систем является результатом совокупного действия целого ряда факторов, среди которых: химический и минерального составы алюмосиликатного компонента, гранулометрические и структурно-морфологические параметры твердофазных частиц, характер и концентрация используемого щелочного активатора, а также соотношение компонентов в щелочеалюмосиликатной вяжущей системе.

В этой связи, на данном этапе исследования были проведены экспериментальные изыскания, сфокусированные на установлении реологических особенностей геополимерных перлитовых вяжущих систем.

Для проведения серии экспериментов, в качестве исследуемого материала были использованы перлитовые геополимерные суспензии с наиболее эффективными технологическими параметрами (усредненными для немодифицированных и модифицированных вяжущих систем): длительностью помола перлита – 110 мин; дозировкой минерального модификатора – 10 % (в соответствии с результатами, отраженными в главах 5.2 и 5.3, таблицах 5.8 и 5.10). Следует отметить, что несмотря на ранее подобранные как наиболее оптимальные, концентрации щелочного активатора: NaOH – 16 %, KOH – 17 %, в рамках данного исследования было изучено поведение геополимерных суспензий в пределах всего диапазона концентраций щелочных растворов, рассматриваемого в диссертации: от 12 % до 18 %. Данный подход обусловлен тем, что в главах 5.2 и 5.3 подбор эффективных составов осуществлялся на основании лишь прочностных показателей, но при этом совершенно не учитывались их вязко-текучие особенности, которые, напрямую связаны с их удобоукладываемостью и транспортабельностью, что, зачастую, в значительной степени, оказывает влияние на их пригодность к практическому применению. В свою очередь, при изучении реологических характеристик модифицированных перлитовых геополимерных суспензий для всех экспериментальных составов использовалась 18%-я концентрация растворов обеих щелочей.

Процедура анализа реологического поведения исследуемых перлитовых геополимерных суспензий осуществлялась с применением ротационного вискозиметра Reotest RN 4.1 (на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова). Измерения прибором Reotest RN 4.1 для экспериментальных составов осуществлялись в течение 4–5 мин после их приготовления. С учетом особенностей принципа работы используемого оборудования, исследуемые геополимерные суспензии были приготовлены с равной консистенцией / подвижностью (значение расплыва конуса для экспериментальных систем поддерживалось в диапазоне 130–150 мм) с целью возможности проведения дальнейшего сравнительного анализа полученных результатов. Изучение реологического поведения перлитовых геополимерных вяжущих осуществлялось в виде функциональной зависимости эффективной вязкости (η) от градиента скорости сдвига (ἑ). Используемый диапазон значений градиента скоростей сдвига – от 1 до 23 $с^{-1}$, по аналогии с исследованиями, проведенными для геополимерных вяжущих на основе зол-уноса (глава 4.5).

Анализ сводного графического представления реологических кривых для немодифицированных перлитовых геополимерных вяжущих во всем исследуемом диапазоне концентраций щелочных растворов (рисунок 5.34) позволил выявить, что исследуемые экспериментальные суспензии немодифицированных перлитовых вяжущих демонстрируют тиксотропный тип течения не зависимо от используемого щелочного активирующего агента. Так, в диапазоне значений 1–3 $с^{-1}$ параметра ἑ фиксируется резкое снижение показателей эффективной вязкости η. Это наблюдение справедливо для всех рассматриваемых экспериментальных составов. Однако, наиболее показательной в этом аспекте следует выделить геополимерную суспензию, активированную 18 %-м раствором NaOH, для которой характерно снижение параметра η от 259 до 10,6 Па·с (т.е. более чем в 20 раз) в рассматриваемом диапазоне начальных скоростей (1–3 $с^{-1}$). В свою очередь, минимальным снижением эффективной вязкости среди экспериментальных составов характеризуется вяжущая суспензия, активированная 12 %-м раствором NaOH: от 52 до 3,6 Па·с (т.е. в 13 раз).

Дальнейшее снижение параметра η при более высоких скоростях сдвига от 3 до 25 $с^{-1}$ носит довольно плавный характер для всех составов. Причем, начиная с отметки ἑ= 15 $с^{-1}$, кривые выполаживаются, приобретая характер течения класси-

ческой Ньютоновской жидкости, что свидетельствует об отсутствии каких-либо изменений вязкости экспериментальных суспензий при возрастании градиента скорости.

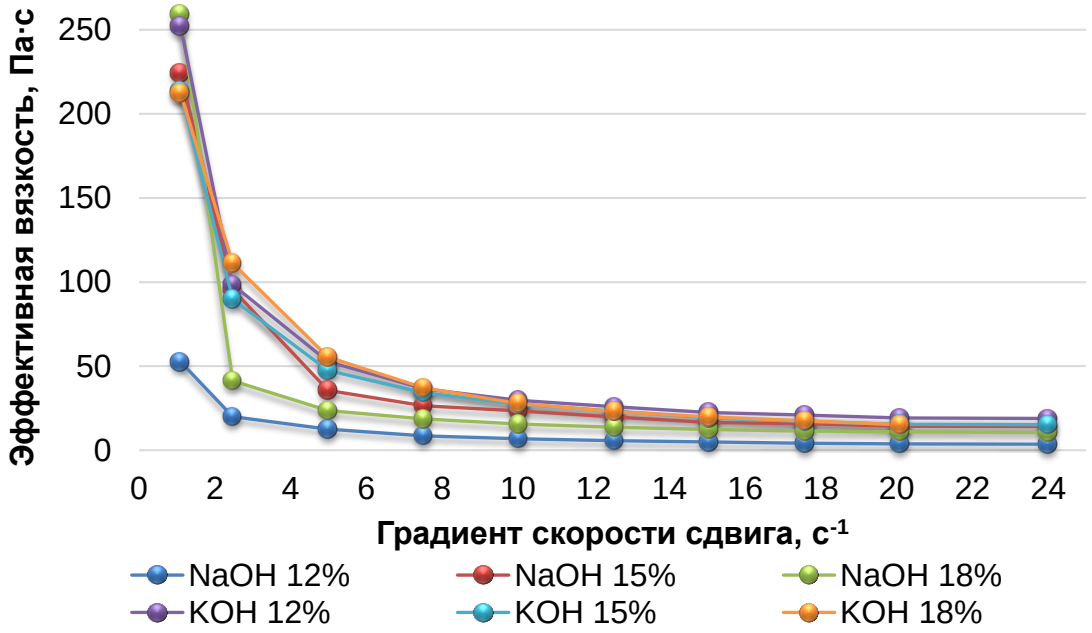


Рисунок 5.34 – Сводный график реологических кривых немодифицированных перлитовых геополимерных паст разного компонентного состава

Давая оценку причинно-следственной связи в системах параметров «тип щелочного активатора – начальная эффективная вязкость (η_0)» и «концентрация щелочного активатора – начальная эффективная вязкость», следует отметить ярко выраженное влияние концентрации водного раствора на основе щелочи NaOH на значение параметра η_0; в то время, как эффект от варьирования концентрации водного раствора на основе щелочи KOH проявлен в значительно меньшей степени. Так, для NaOH-активированных геополимерных суспензий (рисунок 5.35) увеличение концентрации водного раствора в диапазоне от 12 % по 18 % влечет за собой повышение параметра η_0 от 52 Па·с до 259 Па·с. Причем наиболее резкий скачок эффективной вязкости в сторону бóльших значений имеет место в диапазоне концентраций от 12 % до 15 %, где показатель η_0 возрастает от 52 Па·с до 224 Па·с (более, чем в 2 раза). При этом, увеличение эффективной вязкости в диапазоне концентраций 15–18% не превышает 16 % (от 224 Па·с до 259 Па с).

Как уже было отмечено, для вяжущей суспензии с минимальной концентрацией раствора NaOH (12 %) показатель эффективной вязкости в диапазоне малых

скоростей сдвига: от 1 до 5 $с^{-1}$ изменяется в меньшей степени по сравнению с аналогичными значениями для более высоких концентраций и снижается от 52 Па·с до 19 Па·с (т.е. на 63 %) – при скоростях от 1 до 3 $с^{-1}$ и от 19 Па·с до 12.5 Па·с (т.е. на 34 %) – при скоростях от 3 до 5 $с^{-1}$. Такое кардинальное изменение начальной вязкости в зависти от концентрации щелочного раствора, вероятно, может быть ассоциировано с более интенсивным протеканием структурообразующих процессов более «щелочной» вяжущей системы (18 %) по сравнению с ее менее «щелочным» аналогом (12 %). В свою очередь, структурирование системы в результате образования слабых межмолекулярных связей, ограничивающее степень свободы составляющих ее элементов, может являться одной из причин резкого снижения текучести системы, т.е. увеличения эффективной вязкости при малых сдвиговых нагрузках. В то же время, постепенное увеличение градиента скорости сдвига приводит к нарушению целостности структуры, еще не достигнувшей достаточной прочности, до ее первоначального состояния системы, что проявляется виде разжижения суспензии, т.е. снижения значения эффективной вязкости. При этом, градиент изменения параметра η тем заметнее, чем большей степенью структурированности обладает вяжущая система до испытания (значение η_0).

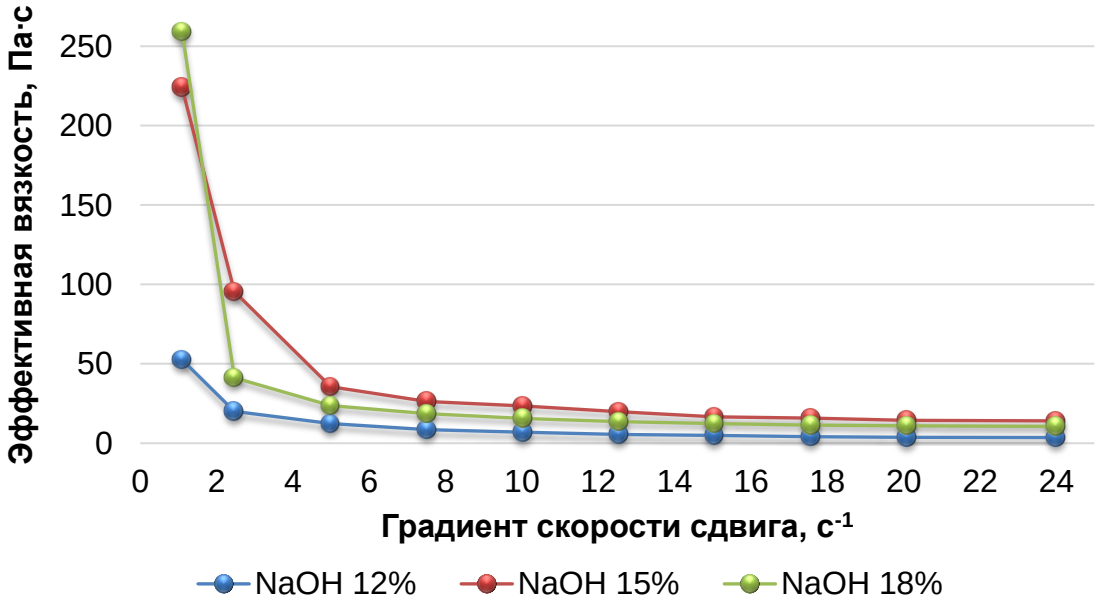


Рисунок 5.35 – Характер изменения реологического поведения NaOH-активированных перлитовых суспензий в зависимости от концентрации щелочного раствора

В свою очередь, в КОН-активированных геополимерных суспензиях изменение концентрации щелочного раствора в диапазоне 12–18 % в значительно меньшей степени оказывает влияние на показатели начальной эффективной вязкости вяжущей системы (рисунок 5.34). Кроме того, для данной серии составов наблюдается обратная тенденция влияния щелочного активатора: повышение концентрации щелочного раствора инициирует формирование вяжущей суспензии с более высокой подвижностью, т.е. способствует снижению ее начальной эффективной вязкости. Так, использование щелочных растворов КОН с концентрацией 12 %, 15 % и 18 % обеспечивают значения начальной эффективной вязкости η_0 вяжущих суспензий 252 Па·с, 213 Па·с и 212 Па·с, соответственно. Примечательно, что, как и в случае с NaOH-активированными системами, наиболее значимые изменения в показателях параметра η_0 наблюдаются при повышении концентрации щелочного раствора от 12 % до 15 %. В данном случае снижение начальной эффективной вязкости достигает 15 % (от 252 Па·с до 213 Па·с). Дальнейшее повышение концентрации раствора приводит к практически незаметному снижению параметра η_0 – не более 0,5 % (от 213 Па·с до 212 Па·с).

В случае этой серии геополимерных суспензий, согласно полученным данным динамики изменения начальной эффективной вязкости, нельзя с уверенностью говорить об интенсификации структурообразующего эффекта в системах с большей концентрацией щелочного раствора. Однако, снижение показателя η_0 при увеличении концентрации щелочных катионов в активирующем растворе может указывать на проявление K^+-ионами пластифицирующего эффекта.

Анализируя характер реологических кривых серии КОН-активированных геополимерных суспензий, следует отметить их высокую степень идентичности между собой (рисунок 5.36).

Следующим этапом комплексного исследования реологических особенностей перлитовых геополимерных вяжущих стало изучение влияния используемых в рамках диссертации минеральных модифицирующих агентов на характер вязкотекучего поведения перлитовых геополимерных суспензий при разных сдвиговых нагрузках (по аналогии с исследованиями, приведенными в главе 4.5).

Сводный график реологических кривых перлитовых геополимерных суспен-

зий, модифицированных минеральными компонентами разной природы: портландцементом, каолином и метакаолином, отражен на рисунке 5.37. Анализ полученных реологических кривых позволил установить, что введение всех трех используемых минеральных модификаторов способствует повышению вязкости геополимерных систем в большей степени – при активации вяжущих систем щелочью NaOH и, в меньшей степени – при активации щелочью KOH. Причем, снижение подвижности геополимерных суспензий наблюдается не только при малых сдвиговых нагрузках (начальная вязкость η_0), но и во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига.

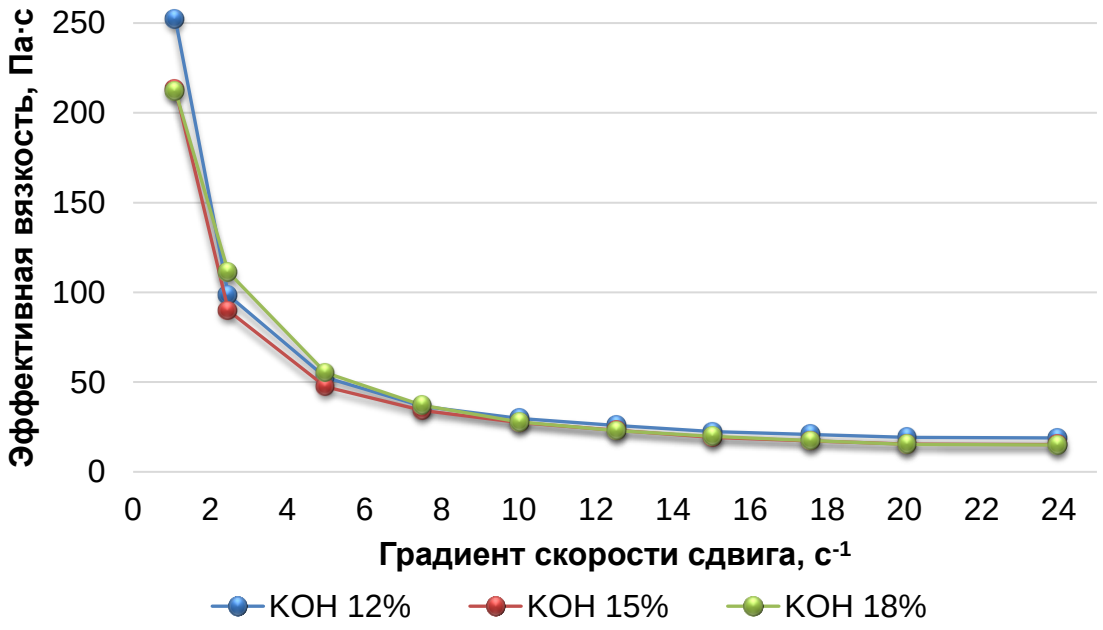


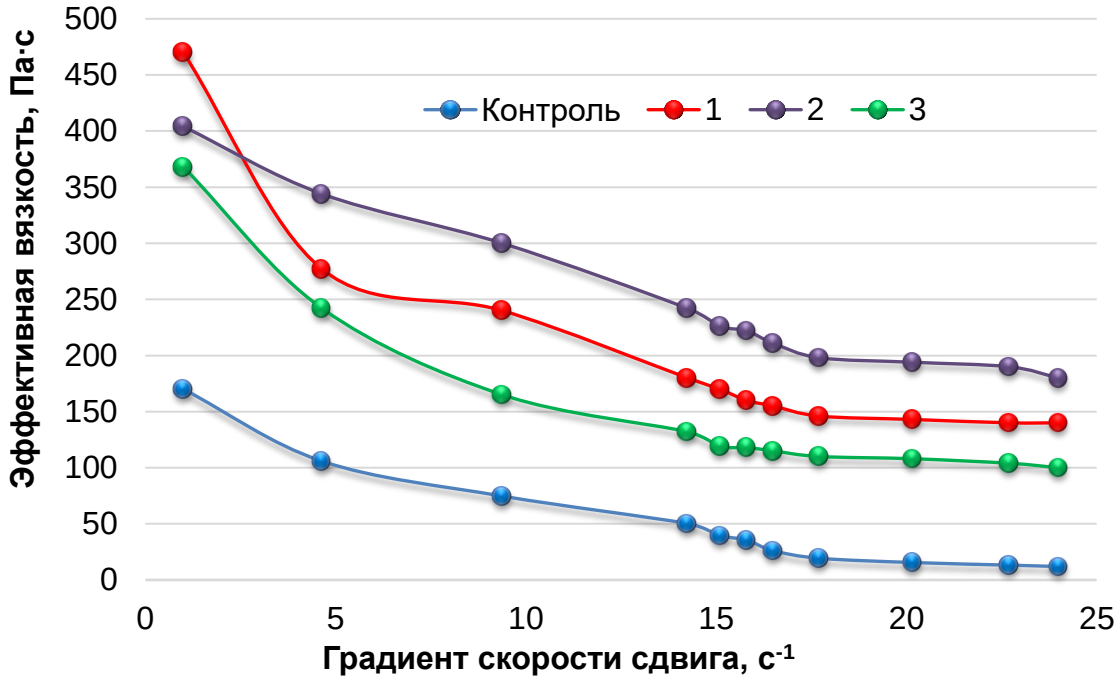
Рисунок 5.36 – Характер изменения реологического поведения KOH-активированных перлитовых суспензий в зависимости от концентрации щелочного раствора

Повышение вязкости модифицированных геополимеров может быть обосновано увеличением степени структурирования вяжущей системы, эффект которого постепенно снижается для всех модифицированных составов при постепенном увеличении сдвигающих нагрузок, но, однако, не достигает значений вязкости контрольных немодифицированных систем.

Так, значения начальной вязкости η_0 для модифицированных систем (рисунок 5.37) колеблются от 368 Па·с до 471 Па·с – для NaOH-активированных геопо-

лимеров; от 178 Па·с до 297 Па·с – для КОН-активированных аналогов. В процентном эквиваленте градиент прироста показателя η_0 (по отношению к немодифицированным вяжущим системам) составил от 116 % до 177 % и от 96 % до 226 %, для геополимеров, активированных NaOH и КОН, соответственно.

NaOH



КОН

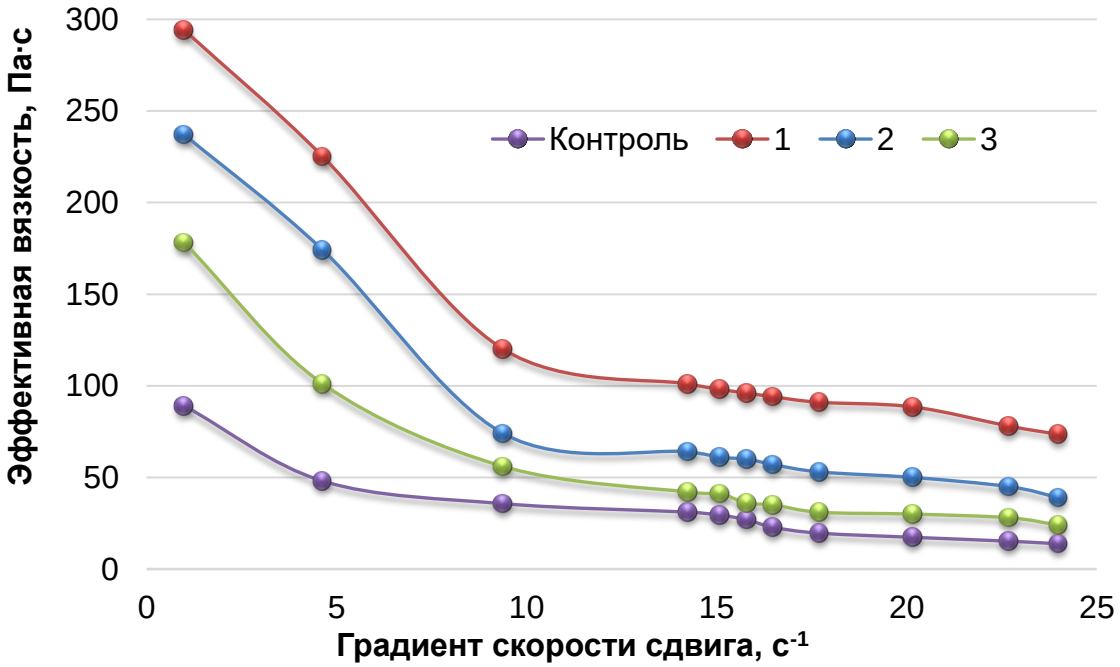


Рисунок 5.37 – Сводный график реологических кривых перлитовых геополимерных паст, активированным щелочами NaOH и КОН, модифицированных: 1 – Портландцементом; 2 – Каолином; 3 – Метакаолином

По степени структурирующего воздействия, выраженного в повышении параметра η_0 (по сравнению с немодифицированными контрольными составами) модифицирующие агенты могут быть проранжированы в следующей последовательности (по мере увеличения оказываемого эффекта):

– для NaOH-модифицированных геополимеров: *Контроль (170 Па·с) → Метакаолин (368 Па·с) → Каолин (404 Па·с) → Портландцемент (471 Па·с)*;

– для KOH-модифицированных геополимеров: *Контроль (91 Па·с) → Метакаолин (178 Па·с) → Каолин (236 Па·с) → Портландцемент (297 Па·с)*.

Согласно приведенным последовательностям, прослеживается идентичность в проявлении структурообразующего эффекта минеральных модификаторов для разных щелочных активаторов. Однако, при более высоких сдвиговых нагрузках кривая для ПЦ-модифицированной и NaOH-активированной суспензии демонстрирует более низкую вязкость по сравнению с каолин-модифицированным аналогом. Этот феномен позволяет предположить, что NaOH характеризуется бóльшей активирующей способностью по отношению к каолину, чем к портландцементу. В свою очередь, активатор KOH более эффективен по отношению к портландцементу нежели к каолину. В то же время, метакаолин, как минеральный модификатор, оказывает наименьшее влияние (среди рассматриваемых модифицирующих агентов) на вязкость перлитовой геополимерной системы, что справедливо для обеих щелочей.

Однако, введение модифицирующего агента не оказывает влияния на характер реологического поведения перлитовых геополимерных суспензий, характеризуя их реологический тип течения как тиксотропный.

Таким образом, анализ полученных реологических кривых позволил выявить следующие закономерности для немодифицированных и модифицированных перлитовых геополимеров:

1. Геополимерные суспензии на основе перлитового алюмосиликатного прекурсора, с использованием щелочей NaOH и KOH (в том числе, модифицированные минеральными компонентами) демонстрируют тиксотропный характер течения в рассматриваемом диапазоне параметров: концентраций щелочного активатора и значений градиента скорости сдвига. Это проявляется в резком снижении эффективной вязкости в области малых значений сдвиговых нагрузок, а при более высоких значениях параметра $\acute{\epsilon}$ имеет место плавный переход течения суспензии Ньютоновский тип течения.

2. Влияние концентрации щелочей NaOH и KOH на начальную эффективную вязкость геополимерных систем имеет разный характер. Увеличение концентрации NaOH приводит к росту начальной эффективной вязкости, за счет активации структурообразующих процессов. В случае с KOH наблюдается обратная тенденция: повышение концентрации способствует снижению начальной эффективной вязкости, что свидетельствует о пластифицирующем эффекте данного активатора.

3. Введение минеральных модификаторов разной природы: портландцемента, каолина и метакаолина, способствует повышению эффективной вязкости перлитовых геополимерных систем, активированных обеими щелочами, в среднем, от 106 % до 200 %.

4. Несмотря на широкий разброс в значениях эффективной вязкости: от 91 Па·с до 471 Па·с, значения нижней и верхней границ этого параметра являются технологически приемлемым, что указывает на пригодность практического использования исследуемых в рамках данного эксперимента составов перлитовых геополимерных систем при производстве материалов на их основе, а также в строительной отрасли, в целом.

Следующим этапом комплексного реологического исследования было изучение взаимосвязи удельной поверхности твердофазной составляющей перлитовой геополимерной суспензии на ее эффективную вязкость. Поскольку, в вяжущие системы вводилось равное количество модификатора (10 %), то в рамках этого эксперимента было принято допущение о том, что совокупное изменение удельной поверхности твердой фазы суспензии условно можно принять равным разнице в показателях удельной поверхности для каждой твердофазной компоненты в отдельности (рисунок 5.38).

Результаты анализа графических зависимостей (рисунок 5.38) в системе параметров «удельная поверхность – эффективная вязкость» для геополимерных суспензий, активированных обоими типами щелочей: NaOH и KOH, показали отсутствие коррелирующей зависимости между рассматриваемыми параметрами.

Таким образом, анализируя полученный характер графических зависимостей, логично было бы предположить, что дисперсность твердофазной составляющей является не единственным, а также не определяющим показателем при формировании реологических параметров перлитовых геополимерных вяжущих систем.

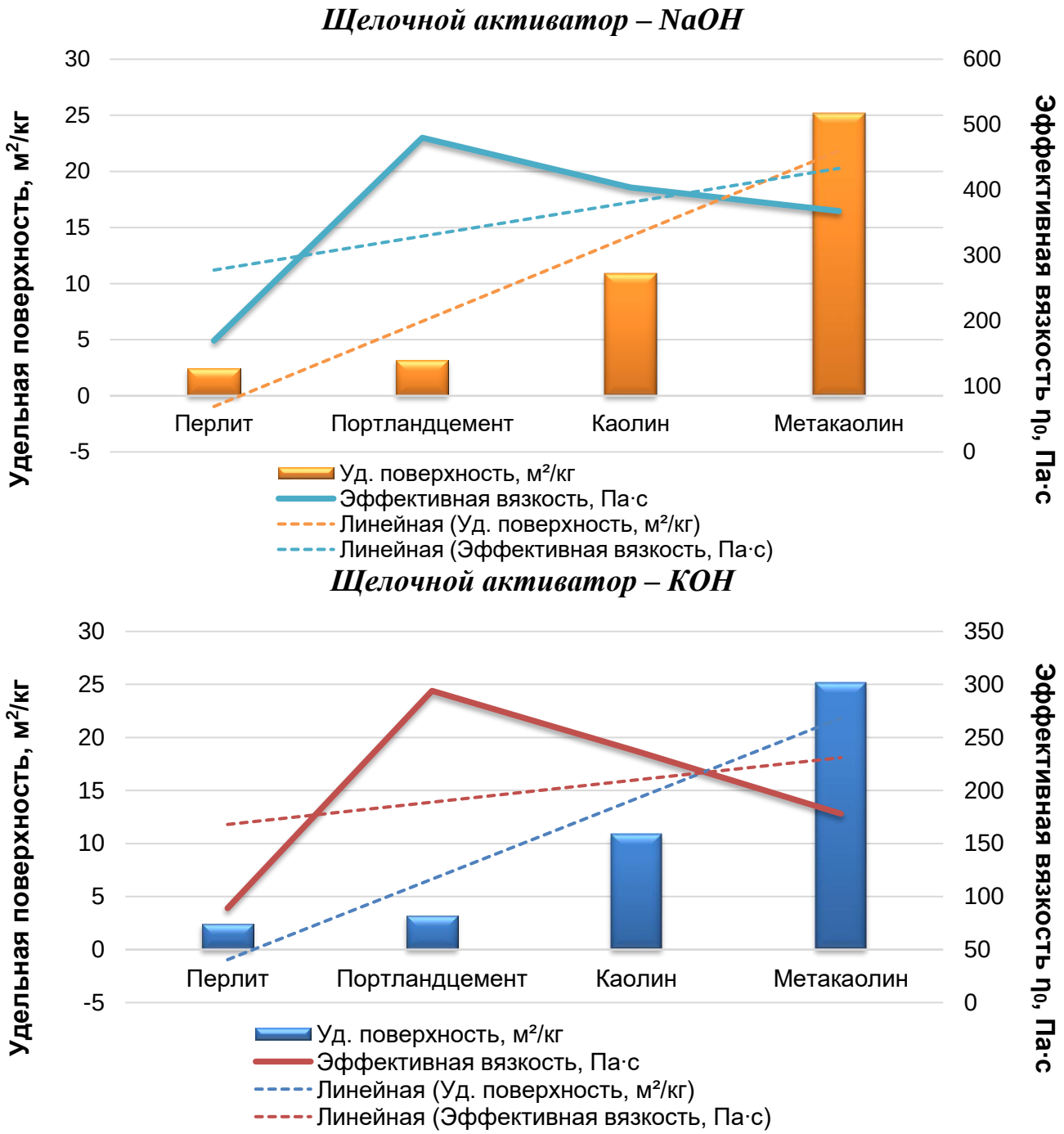


Рисунок 5.38 – Взаимосвязь удельной поверхности минерального модификатора и значения эффективной вязкости модифицированных геополимерных паст с их использованием

Определение зависимости сроков схватывания перлитовых геополимерных вяжущих от компонентного состава

Следует отметить, что в перечень базовых реологических характеристик вяжущих систем, кроме вязко-текучих особенностей при разных сдвиговых нагруз-

ках, следует отнести скорость их структурообразования и дальнейшей потери подвижности, которая также является индикатором удобоукладываемости и транспортабельности свежеприготовленной вяжущей суспензии при использовании в производственном процессе и на стройплощадке, соответственно.

На данном этапе реализации комплексного реологического исследования перлитовых геополимерных вяжущих были изучены их сроки схватывания, как косвенные показатели изменения параметров удобоукладываемости и транспортабельности во времени.

Для проведения эксперимента были приготовлены две серии модифицированных перлитовых геополимерных суспензий, активированных щелочами NaOH и KOH, соответственно. В качестве контрольного состава для каждой серии использовалось немодифицированное перлитовое вяжущее, активированное соответствующим щелочным компонентом.

Оценка сроков схватывания: начала и конца, осуществлялось на стандартизированном приборе Вика по методике в соответствии с ГОСТ 310.3-76 [437].

Согласно стандартной процедуре испытания, в рамках настоящего эксперимента использовались суспензии с нормальной густотой, т.е. с равной подвижностью, определяемой по осадке мини-конуса в пределах 4–6 мм, которая обеспечивалась за счет варьирования В/Т отношения.

Полученные данные по срокам схватывания для экспериментальных геополимерных суспензий представлены в таблице 5.15.

Результаты эксперимента позволили установить, что немодифицированные перлитовые геополимерные пасты, активированные обеими щелочами, демонстрируют довольно продолжительные сроки схватывания: временно́й период до начала схватывания в обоих случаях превышает 3-е суток.

При этом, важно отметить, что использование портландцемента (ПЦ и метакаолина (МК), в качестве модификаторов перлитового геополимерного вяжущего, приводит к заметному сокращению сроков схватывания.

Вероятно, сокращение сроков схватывания геополимерных систем при модификации отмеченными минеральными компонентами может быть вызвано раз-

ными механизмами их действия в вяжущей щелочеалюмосиликатной системе, обусловленными их разной природой. Так, в случае портландцемента, сокращение структурообразования ПЦ-модифицированного геополимера может быть обосновано значительно более короткими сроками схватывания этого модификатора как самостоятельного вяжущего на начальном этапе твердения (≈ 40 мин). В случае с метакаолином, то, вероятно, благодаря его высокой дисперсности, а также более высокой степени аморфности по сравнению каолином и портландцементом его введение в вяжущую суспензию приводит к интенсификации процессов структурообразования и формирования геополимерного каркаса, несмотря на конечные весьма низкие показатели прочности консолидированного геополимерного камня (см. главу 5.3, таблицу 5.10).

Таблица 5.15 – Сроки схватывания перлитовых геополимерных паст в зависимости от состава

№ состава*	Щелочной активатор – NaOH		Щелочной активатор – KOH	
	Начало, ч.мин	Конец, ч.мин	Начало, ч.мин	Конец, ч.мин
1.	Более 3-х суток		Более 3-х суток	
2.	1 ч. 16 мин	1 ч. 55 мин.	1 ч. 52 мин	2 ч. 17 мин.
3.	Более 3-х суток		Более 3-х суток	
4.	1 ч. 42 мин	19 ч.10 мин	2 ч. 39 мин	21 ч. 3 мин

*1. Перлит + щелочной активатор; 2. Перлит + портландцемент + щелочной активатор; 3. Перлит + метакаолин + щелочной активатор;
4. Перлит + каолин + щелочной активатор;

Согласно данным таблицы 5.15, использование NaOH в качестве щелочного активатора способствует более интенсивным процессам структурообразования и последующего твердения перлитовой геополимерной системы по сравнению с ее аналогом, активированным щелочью KOH. Это проявляется в увеличении сроков начала и конца схватывания на 36 мин и 33 мин – для ПЦ-модифицированных геополимерных паст; на 57 мин и 113 мин – для К-модифицированных геополимерных паст, соответственно, активированных KOH.

Этот феномен может быть ассоциирован с более высокой мобильностью Na^+-

катионов из-за меньшего размера атомов по сравнению с K^+-катионами, что позволяет первым представителям проявлять более высокую химическую активность по отношению к твердофазной составляющей в вяжущей щелочеалюмосиликатной системе. В то же время, модификация геополимерных паст каолином не продемонстрировала заметных изменений в сроках схватывания по сравнению с немодифицированными аналогами. Временно́й период до начала схватывания также составил не менее 3-х суток при активации обоими видами щелочных активаторов.

5.6 Фазовый состав и особенности микроструктуры геополимерных вяжущих на основе сырья скрытокристаллической структуры

В главе 4.6 настоящей диссертационной работы были изучены микроструктурные особенности геополимерных вяжущих, синтезированных на основе алюмосиликатных прекурсоров аморфной структуры.

Однако, в свете необходимости расширения представлений о механизмах и процессах структуро- и фазообразования в геополимерных системах с широкой алюмосиликатной сырьевой базой, изучение данного аспекта в геополимерах из алюмосиликатной матрицы со скрытокристаллической структурой, представляется весьма интересной темой для научных изысканий.

На данном этапе исследований были изучены особенности формирования микроструктур в системах «алюмосиликат скрытокристаллической структуры – щелочной активатор» и «алюмосиликат скрытокристаллической структуры – щелочной активатор – минеральный модификатор» в контексте причинно-следственных связей взаимодействия составляющих компонентов.

В качестве исследуемых систем были использованы наиболее эффективные составы консолидированных немодифицированных перлитовых геополимерных вяжущих, разработанных в главе 5.2, а также модифицированных перлитовых геополимерных вяжущих систем, разработанных в главе 5.3.

Микроструктура геополимерного камня на основе немодифицированных перлитовых вяжущих

Анализ микроструктуры, отображенной на рисунке 5.39, позволил выявить,

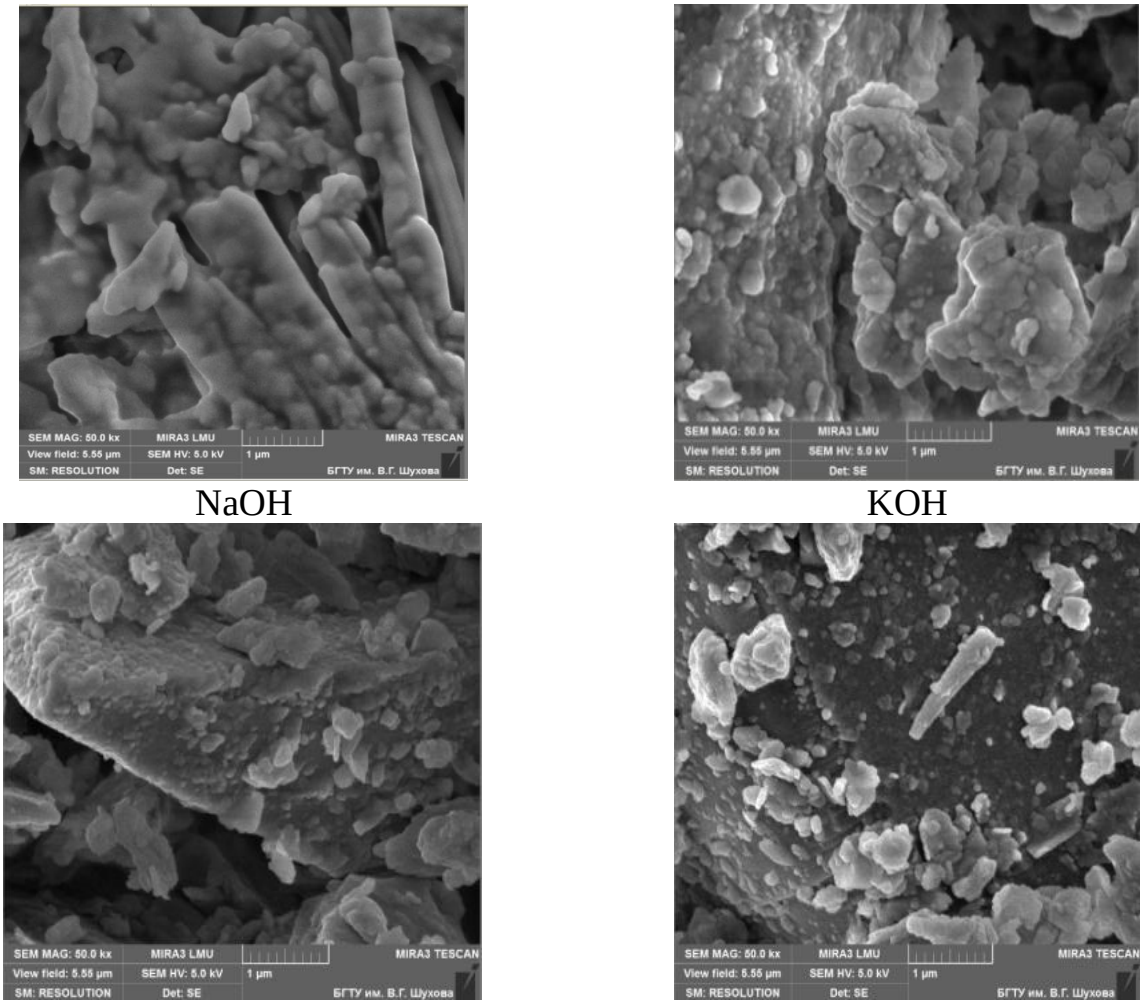
что матричная структура немодифицированного перлитового ГПВ с использованием активатора КОН или NaOH, представлена полностью аморфизированной составляющей, являющейся продуктом растворения алюмосиликата в щелочной среде и дальнейшей «сшивки» образовавшихся элементарных структур по принципу полимеризации. Наличие данной структуры в представленных вяжущих системах может являться обоснованием протекания полноценной геополимеризации и формирования прочного структурного каркаса.

Однако, структура консолидированного вяжущего на основе NaOH в возрасте 28 суток в основном представлена частично спекшимися плотными монолитными агломератами с видимым отсутствием кристаллических структур, в то время, как геополимерная система, активированная щелочью КОН, демонстрирует более развитую морфологию, где имеют место конгломераты, сформированные из отдельно соединенных (в результате химического взаимодействия) аморфизованных продуктов геополимерного синтеза. В исследовании [438] отмечено, что диапазон размеров частиц используемого алюмосиликатного сырья и активирующих компонентов, при взаимодействии которых начинают проявляться их структурообразующие свойства, а также с точки зрения структурных особенностей составляющих компонентов, важен при синтезе геополимерных вяжущих. Таким образом, несмотря на схожую активирующую способность обеих щелочей: NaOH и КОН, к перлиту (согласно данным рисунка 5.1), морфологические особенности структур геополимерных систем на их основе нéсколько отличаются между собой. В то же время, формирование связей химической природы на границе фаз «новообразования – непрореагировавшие частицы перлита» в перлитовых геополимерных системах, активированных NaOH и КОН, с большой долей вероятности, может являться причиной высоких показателей прочности и водостойкости, а также низкого водопоглощения геополимерного камня (в соответствии с экспериментальными данными глав 5.2 и 5.4).

В свою очередь, РЭМ-снимки для вяжущих систем, активированных солями Na_2CO_3 и Na_2SiO_3, демонстрируют структуру, в которой в значительно меньшей степени прослеживаются очаги продуктов геополимеризации в виде аморфизованных зон, что свидетельствует о весьма слабом взаимодействии между алюмосиликатным прекурсором и активирующим агентом.

В связи с этим, с большой долей вероятности, можно предполагать, что в этих

двух щелочеалюмосиликатных системах присутствует значительная доля несвязанных щелочных Na^+-катионов, которые, вероятно, вступают в химическую реакцию с кислородом воздуха, образуя карбонаты натрия типа натрита, что подтверждается присутствием отдельных частиц и конгломератов хлопьевидной морфологии в структуре вяжущих (рисунок 5.39). Кроме того, гипотеза о возможности формирования карбонатов натрия в составе перлитовых геополимерных систем согласуется с данными количественного рентгенофазового анализа (рисунок 5.42, описание далее).



NaOH KOH

Na_2CO_3 Na_2SiO_3

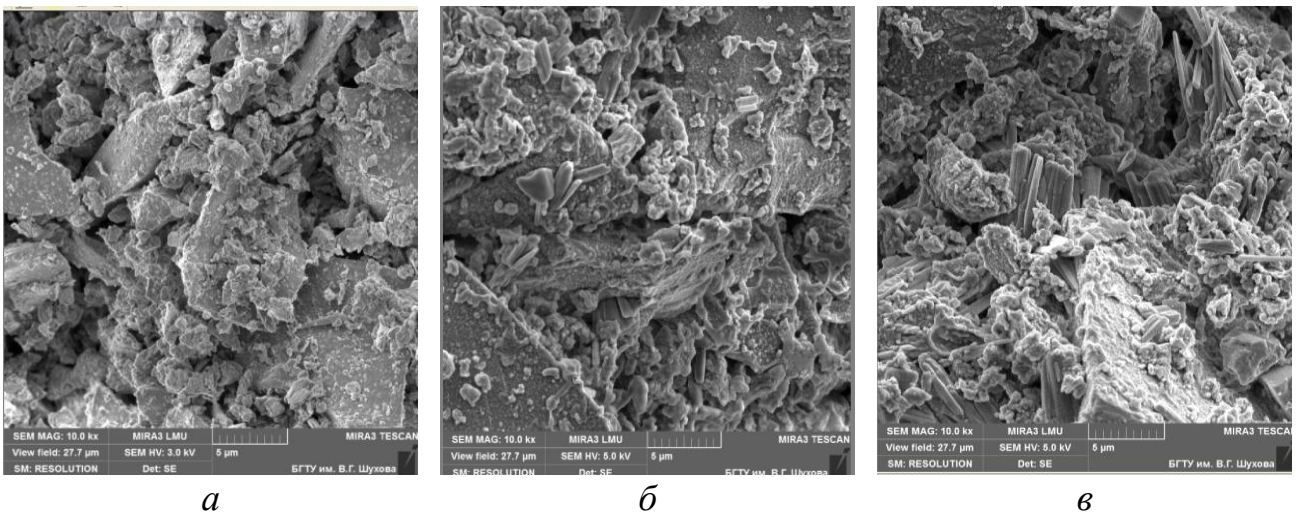
Рисунок 5.39 – Микроструктурные особенности геополимерных вяжущих на основе перлита, активированных щелочными агентами разной природы в возрасте 28 суток

Кроме того, в объёме матричных структур перлитовых геополимеров, активированных солями Na_2CO_3 и Na_2SiO_3, также обнаружены непрореагировавшие частицы перлита, однако, определить наличие явно различимой межконтактной зоны «новообразовавшаяся фаза – перлитовое зерно» не представляется возможным.

Описанный феномен может быть вызван неполной реализацией процесса геополимеризации, который является результатом растворения алюмосиликатного (перлитового) прекурсора в высокощелочной среде с последующим образованием аморфной фазы.

Таким образом, проведённый анализ микроструктуры немодифицированных перлитовых ГПВ, отраженной на рисунке 5.39, продемонстрировал эффективность (с точки зрения структуро- и фазообразования геополимерного типа) щелочных компонентов NaOH и KOH и нецелесообразность использования Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 в качестве активаторов в рассматриваемой вяжущей системе, что находится в полном соответствии с ее данными прочности на сжатие (см. рисунок 5.1).

Также характер влияния такого технологического фактора при геополимерном синтезе, как температурные условия консолидации, на структуро- и фазообразование NaOH- и KOH-активированных геополимерных систем на основе перлита, как наиболее эффективной (согласно данным таблицы 5.8), были исследованы на микроструктурном уровне. На основании анализа РЭМ-фотоснимков (рисунок 5.40) перлитового ГПВ можно судить о том, что температурная обработка NaOH-активированной перлитовой щелочеалюмосиликатной субстанции при 40 °С (рисунок 5.40, *а*) практически не способствует инициации протекания геополимеризационных процессом между сырьевыми компонентами системы.



а *б* *в*

Рисунок 5.40 – Структурно-морфологические особенности NaOH-активированного перлитового вяжущего при разных температурах твердения: *а* – 40 °С; *б* – 60 °С; *в* – 75 °С

В свою очередь, повышение температуры термической обработки до 60 °С (рисунок 5.40, *б*) интенсифицирует процессы геополимеризации, что подтверждается образованием монолитизированных участков с аморфной структурой – продуктов геополимеризации, которые густо заселяют поверхность непрореагировавших зерен перлитового прекурсора, а также выступают в качестве «химических связок» между отдельными частицами перлита. При этом, вариация температурных условий твердения в диапазоне температур 60–75 °С не оказывает значительного влияния на формирование структурной матрицы экспериментальных сколов образцов (рисунок 5.40, *б, в*), демонстрируя идентичный морфологический пейзаж.

Увеличение температуры термической обработки свыше 75 °С инициирует заметное развитие деструктивных процессов в матрице перлитового NaOH-активированного геополимерного вяжущего, которое можно наблюдать невооруженным глазом, не прибегая к микроскопическому анализу (см. рисунок 5.3).

Анализ микроструктуры NaOH-активированного перлитового ГПВ, твердевшего по нижней границе исследуемого температурного диапазона (25 °С), продемонстрировал, что геополимеризационные процессы и, как следствие, отверждение системы в атермальных условиях реализуется крайне медленно: даже в 14-суточном возрасте твердеющая система все еще сохраняет свое пластичное состояние, исключающее возможность ее расформовки, что не позволило осуществить микроструктурный анализ для данного состава.

В свою очередь, оценка микроструктурных особенностей перлитовой геополимерной вяжущей системы, активированной щелочью КОН (рисунок 5.41), позволяет констатировать идентичную с NaOH-активированным аналогом зависимость характера структурообразования от температуры консолидации в рассматриваемом температурном диапазоне. Исключением является лишь то, что в условиях атермального синтеза (при 25 °С) вяжущая система достигает распалубочную прочность. Микроструктурный пейзаж КОН-активированных геополимерных вяжущих, твердевших при температурах 25 °С и 40 °С (рисунок 5.41 *а, б*), демонстрирует рыхлую структуру, которую составляют преимущественно непрореагировавшие частицы перлита. При этом, четко выраженных крупных оча-

гов реализации геополимерного синтеза не наблюдается. Сопоставляя эти наблюдения с прочностными характеристиками этих вяжущих систем, твердевших в атермальных условиях (см. рисунок 5.4), с большой долей вероятности можно предположить, что геополимеризационные процессы в данном случае имеют место, но протекают медленно.



а *б* *в*

г

Рисунок 5.41 – Структурно-морфологические особенности KOH-активированного перлитового вяжущего при разных температурах твердения: *а* – 25 °С; *б* – 4 °С; *в* – 60 °С; *г* – 75 °С

В свою очередь, увеличение температуры термической обработки твердеющего KOH-активированного геополимерного вяжущего до 60–75 °С (рисунок 5.41 *в, г*), позволяет заметно интенсифицировать процессы структурообразования, что подтверждается появлением разноразмерных аморфизованных участков, выступающих в качестве продуктов геополимеризации, которые имеют обособленное положение, либо объединены в конгломераты, а также располагаются на поверхности непрореагировавших перлитовых частиц. Причем, в микроструктуре образца перлитового ГПВ, твердевшего при температуре 75 °С отмечается более высокая доля

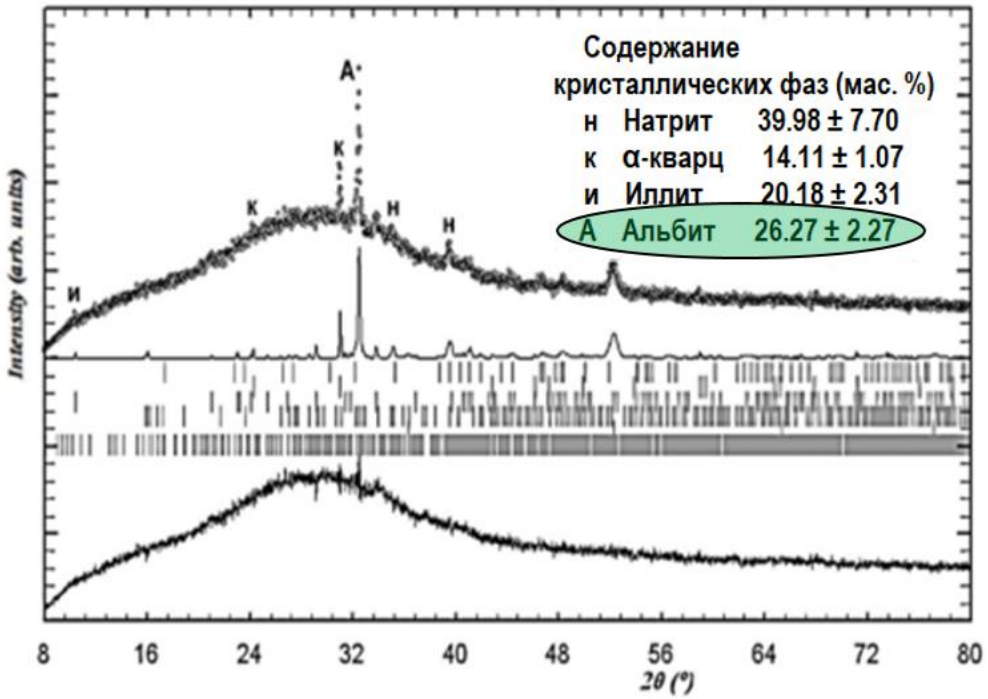
новообразований геополимерного типа, а также более монолитизированная компактная структура, по сравнению с аналогом, консолидация которого осуществлялась при 60 °С.

С целью более глубокого изучения процессов фазо- и структурообразования исследуемой щелочеалюмосиликатной субстанции, следующий этап данного исследования был посвящен изучению формирующегося эпигенетического минерально-фазового состава твердеющей в течение 12 месяцев перлитовой геополимерной системы в виде как аморфных, так и кристаллических минеральных новообразований, реализованному посредством полнопрофильного количественного рентгенофазового анализа.

Количественный расчет новообразующихся фаз производится с помощью программного обеспечения DDM v.1.95e, при использовании алгоритма «Derivative Difference Minimization» [192]. Выбор возраста модельной системы для исследования обоснован особенностями реализации формирования структурно-фазового пейзажа по геополимеризационному механизму, который на первой стадии предусматривает формирование щелочеалюмосиликатного аморфного геля, его отверждения и последующей его трансформацией в кристаллические образования. Так, согласно полученным данным количественного РФА, исследуемая NaOH-активированная перлитовая геополимерная вяжущая система после 1 года твердения состоит из кристаллических минеральных образований, наименование и концентрация которых отражены на рисунке 5.42.

Согласно приведенному-РФА-профилю (рисунок 5.42), следует отметить, что кроме кристаллических новообразований, ответственных за протекание геополимеризационного синтеза, таких как α-кварц и альбит, относящийся к безводным каркасным алюмосиликатам группы полевых шпатов, в составе перлитового геополимерного камня все еще присутствует довольно высокая доля непрореагировавшего алюмосиликатного прекурсора, что подтверждается идентификацией таких минералов как, иллит, содержание которого составляет не менее 13 %. Кроме того, в составе исследуемой системы также присутствует продукт карбонизации щелочи NaOH в виде минерала натрита (Na_2CO_3). Нетипичное присутствие железосодержащих минералов в геополимерной системе, вероятно, вызвано наличием соответствующих оксидов в составе исходного перлитового сырья (вюстит), а также их

приобретением в результате технологической подготовки перлита (техногенное железо)[5].



***Сверху** – точками обозначена экспериментальная дифракционная кривая, сплошной линией – расчетная. **Внизу** – разностная кривая экспериментального и расчетного дифракционного спектра. Штрихи – брегговские маркеры отражений для всех фаз*

Рисунок 5.42 – РФА-профиль перлитового ГПВ в возрасте 12 месяцев

Таким образом приведенный фазово-минеральный состав, характерный для перлитовой геополимерной системы в контексте кристаллических новообразований обнаруживает сходство с аналогами на основе метакаолинового прекурсора [195], но, в то же время, существенные отличия с геополимерными системами на основе зол-уноса ТЭС (глава 4.6, рисунок 4.50), для которых крисаллические фазы, отвечающие за реализацию геополимерного механизма структурообразования, в основном, представлены манералами цеолитовой группы.

Однако, ряд ранее проводимых исследований, посвященных вопросам минералообразования в алюмосиликатных и, в частности, в геополимерных системах, подтверждают возможность образования кристаллических фаз группы полевых

[5] Результаты описываемых исследований отражены в работах: *Чижов, Р.В.* Фазообразование и свойства алюмосиликатных вяжущих негидратационного типа твердения с использованием перлита / Р.В. Чижов, Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, Д.Н. Коротких, Е.В. Фомина, М.И. Кожухова // Строительные материалы. – 2015. – № 3. – С. 34–36.

шпатов (типа альбита) в условиях низкотемпературного синтеза [439, 440]. С большой долей вероятности можно предположить, что отмеченные кристаллические продукты геополимеризации в рассматриваемой перлитовой вяжущей системе ассоциированы с матричными силикатными (кварц) и алюмосиликатными (полевой шпат) минеральными компонентами, которые, с одной стороны, выступают в качестве породообразующих субстратов в составе перлитового прекурсора и, с другой стороны, в силу малой размерности кристаллитов, являются затравочными элементами в перлитовой гелеобразной субстанции «Na_2O–Al_2O_3–SiO_2» для ее дальнейшей кристаллизации.

Беря во внимание такую особенность перлитовой геополимерной системы как прямая связь температурных условий консолидации вяжущего и интенсивности формирования кристаллических продуктов геополимеризации, в рамках настоящего экспериментального исследования была предпринята попытка прогнозирования потенциально возможных новообразований на более длительных сроках твердения путем их форсирования при более высоких температурах термической обработки: 800 °С. Так, анализ РФА-профиля немодифицированного перлитового ГПВ после высокотемпературной активации (рисунок 5.43) продемонстрировал следующие трансформации в фазовом составе геополимерной системы «Na_2O–Al_2O_3–SiO_2»: переход исходного кристаллического кварца в аморфизованную субстанцию, а уже сформировавшийся аморфизованный щелочеалюмосиликатный гель, в свою очередь, был преобразован в кристаллическую фазу в форме альбита. Кроме того, высокотемпературная активация инициировала процесс разложения низкотемпературного натрита в результате реакции декарбонизации, а также окисление фазы вюстита до магнетитовой формы.

Сравнительная оценка количественного распределения новообразований позволила выявить существенный рост концентрации кристаллов альбита (от 25 до 95 %), а также полную перекристаллизацию карбонатов натрия в продукты геополимеризации в «высокотемпературной» вяжущей системе (рентгеновский профиль на рисунке 5.43) по сравнению с «низкотемпературным» аналогом (рисунок 5.42). Таким образом, выявленные закономерности позволяют с большой долей вероятности говорить о более активном проявлении геополимеризационных процессов в системе «Na_2O–Al_2O_3–SiO_2», заключающемся в ускорении диссоциации алюмосиликатной составляющей под действием щелочных катионов и последующем интенсивном

формировании новообразований геополимерного типа (как аморфизованных, так и кристаллических), препятствуя тем самым формированию нежелательных побочных кристаллических карбонатных форм (типа натрита).

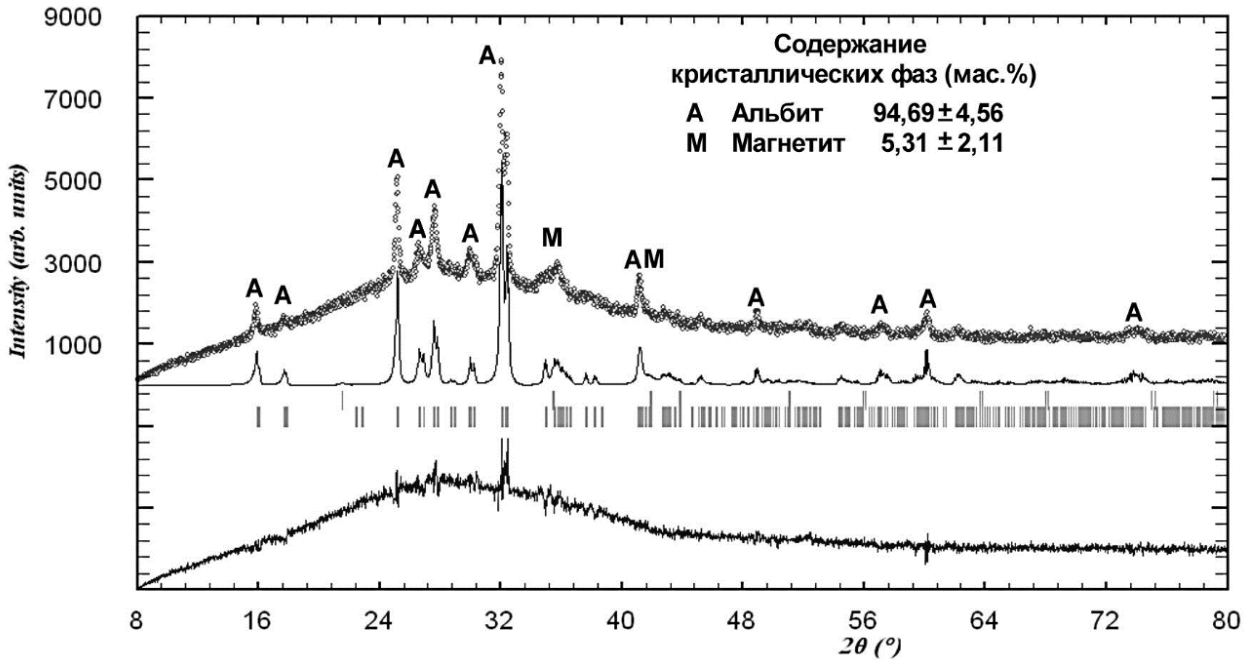


Рисунок 5.43 – Количественный РФА перлитового геополимерного вяжущего после 6-часовой термоактивации при Т=800 °С

Однако, с точки зрения эффекта высокотемпературного воздействия (800 °С) на структуру каркаса перлитового ГПВ, то посредством РЭМ-анализа (рисунок 5.44) четко прослеживается активное порообразование в матрице за счет вспучивания перлитового компонента, ассоциированного с чрезмерно активным удалением химически связанной воды в его составе. Как результат, вышеописанные процессы в значительной степени нарушают целостность и компактность геополимерной структуры, что неминуемо отражается на прочностных показателях и геометрии геополимерного композита в негативном (деструктивный эффект) аспекте.

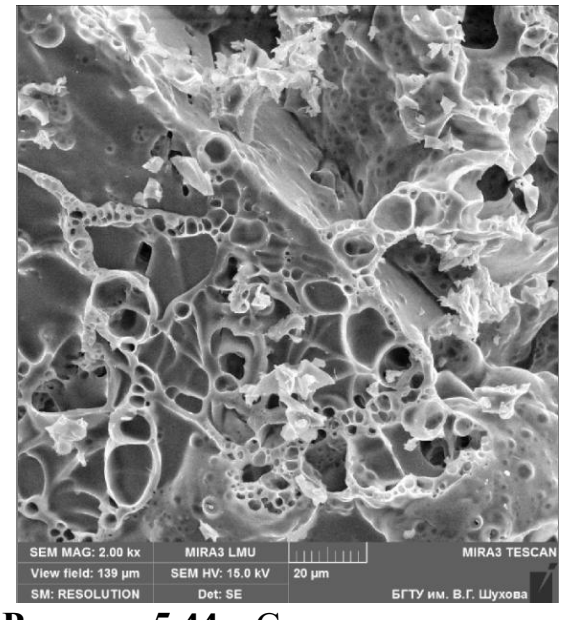


Рисунок 5.44 – Структура перлитового ГПВ на основе NaOH, после термообработки при 800 °С

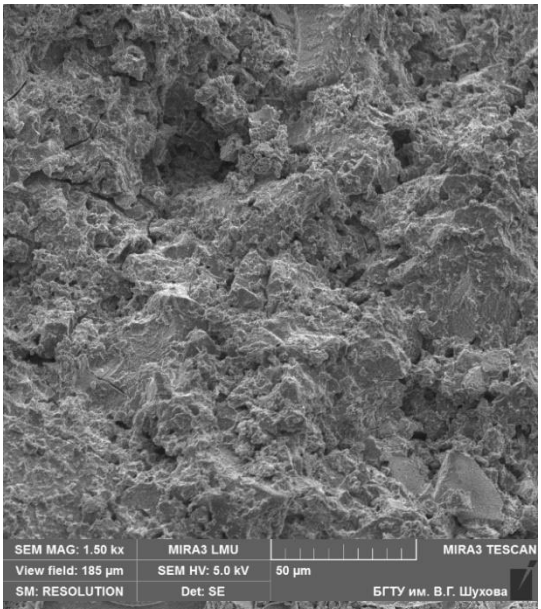
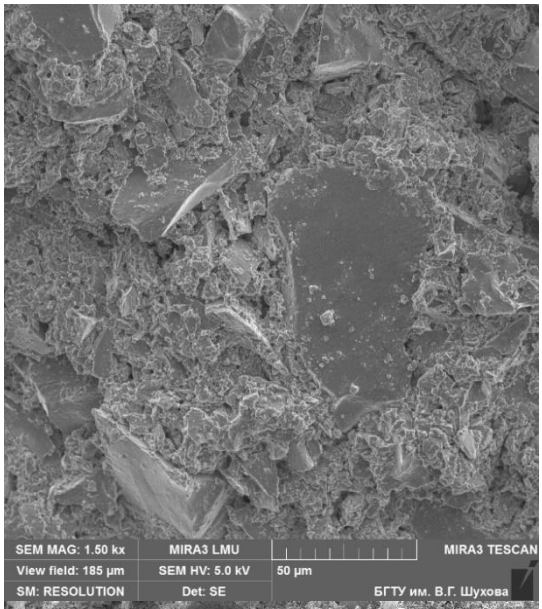
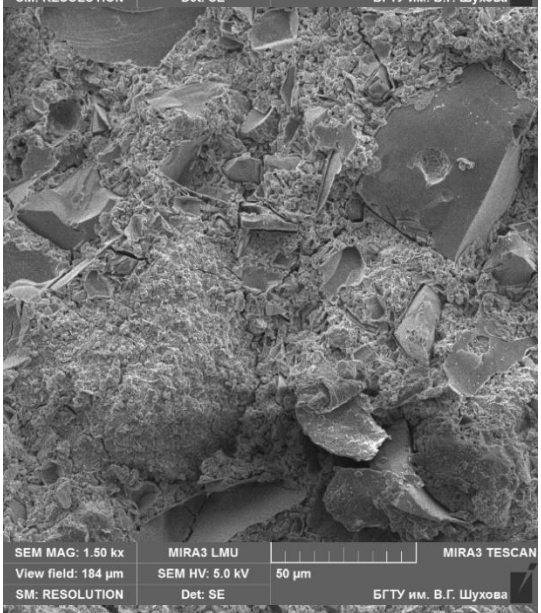
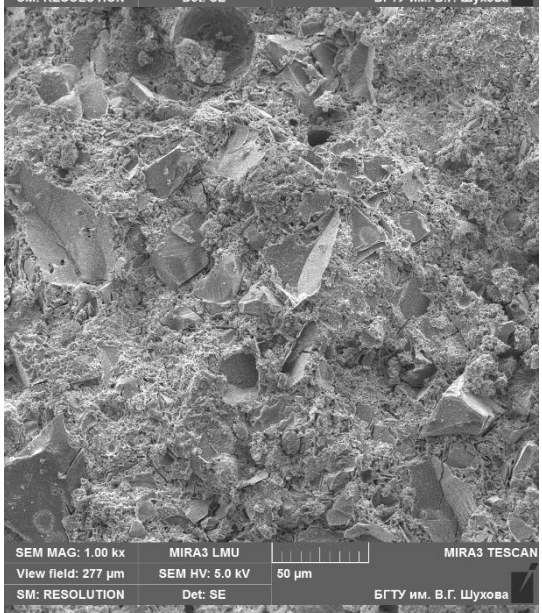
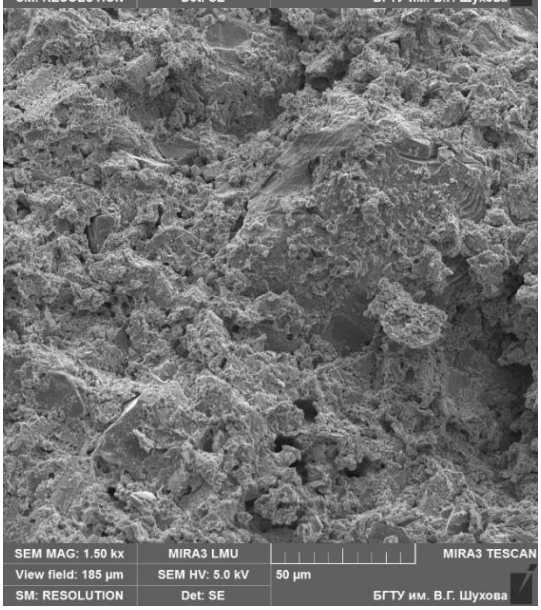
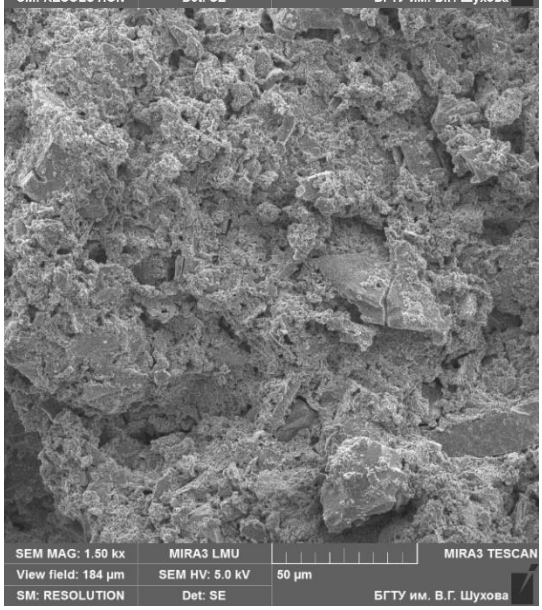
В связи с этим, несмотря на позитивный эффект, с точки зрения геополимерного фазообразования, негативное влияние высокотемпературного воздействия на процессы формирования прочностного каркаса и, в результате, на эксплуатационные характеристики конечного геополимерного композита, подробно описанные в главе 5.3, объясняет нецелесообразность применения высоких температур в технологии получения перлитовых ГПВ.

Таким образом, оценка фазо- и структурообразования немодифицированных перлитовых ГПВ позволила установить формирование монолитизированных аморфизованных структур геополимеризационного типа, которые аналогичны вяжущим системам на основе зол-уноса (глава 4.6). Однако кристаллическая компонента фазового состава перлитовой геополимерной системы преимущественно составлена минеральными представителями полевошпатовой группы, типа альбита, которые, в, свою очередь, находят широкое распространение среди природных минеральных образований и дает основание делать предположения о долговечности разрабатываемых перлитовых геополимерных композитов.

Микроструктура геополимерного камня на основе модифицированных перлитовых вяжущих

Анализ микроструктуры модифицированной серии перлитового геополимерного вяжущего осуществлялся на сколах экспериментальных образцов, имеющих следующие характеристики: длительность помола перлита – 110 мин; концентрация раствора щелочного активатора – 17 %; содержание минерального модифицирующего агента – 10 %. Как и в случае немодифицированной серии перлитовых геополимеров, микроструктурные особенности исследуемых составов изучались в 28-суточном возрасте их твердения (рисунок 5.45).

Сравнительная оценка структурно-морфологических особенностей прочностных каркасов консолидированных перлитовых геополимерных систем разного компонентного состава (рисунок 5.37), в первую очередь, позволила выявить существенную разницу в степени компактности и монолитности сформированной структуры. Прежде всего, обращает на себя внимание значительно более высокая степень рыхлости и, как следствие, низкий уровень монолитизации модифицированных структур независимо от минерального модификатора по сравнению с немодифицированными аналогами.

	NaOH	KOH
Немодифицированное вяжущее		
ПЦ-модифицированное вяжущее		
К-модифицированное вяжущее		

МК-модифицированное вяжущее

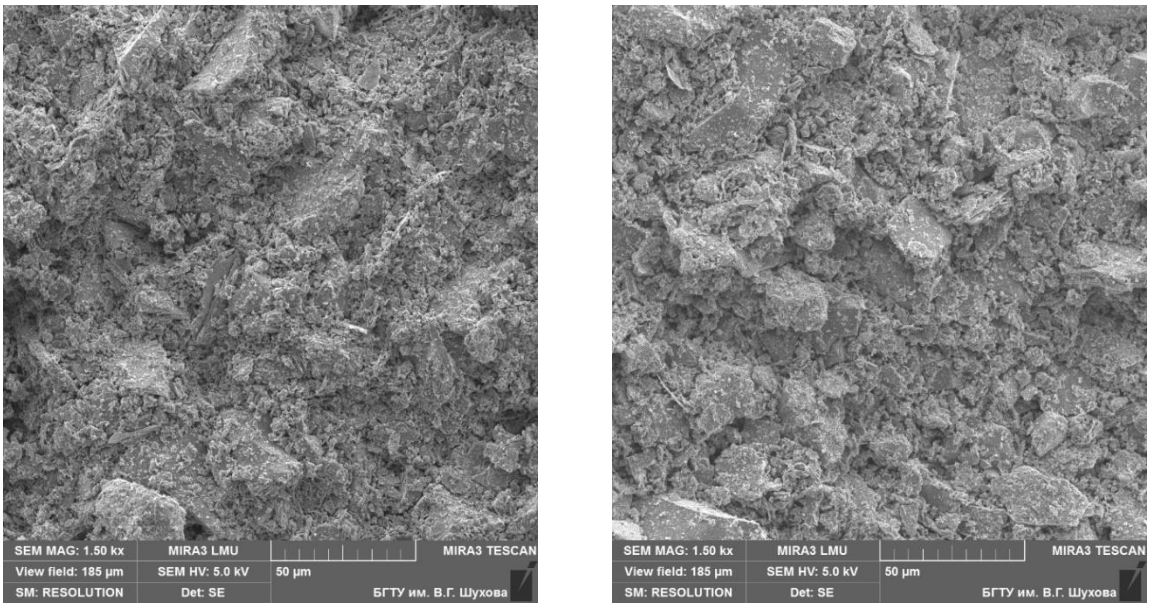


Рисунок 5.45 – Микроструктура перлитовых геополимерных вяжущих разного состава: ПЦ – портландцемент; К – каолин; МК – метакаолин

Так, четко выраженные границы раздела фаз «зерно перлита – монолитная субстанция» в структуре состава «перлит – метакаолин», полученного в результате активации твердофазной алюмосиликатной составляющей водными растворами обеих щелочей: NaOH и KOH, демонстрируют наиболее высокую степень рыхлости, что отражает наименее эффективное протекание процессов геополимеризации.

Скорее всего, рыхлая субстанция может быть ассоциирована с наличием высокой доли частиц непрореагировавшего перлита, что вызвано замедленными процессами протекания химических взаимодействий между компонентами метакаолин-модифицированной геополимерной вяжущей системы. Кроме того, для рассматриваемого состава не наблюдается монолитных участков, ассоциирующихся с продуктами процесса геополимеризации.

С другой стороны, менее рыхлыми представляются геополимерные структуры, модифицированные портландцементом и каолином, где присутствуют монолитизированные участки, свидетельствующие о протекании процессов геополимерного синтеза. Это наблюдение справедливо для обоих видов щелочных активаторов.

Причем, более высокая доля «геополимеризованных» участков наблюдается в микроструктуре ПЦ-модифицированного геополимерного камня. Таким образом, по степени компактности структуры, модифицированные перлитовые геополимерные вяжущие могут быть проранжированы в следующей последовательности

(справедливо для обоих типов щелочных активаторов): Немодифицированное вяжущее → ПЦ-модифицированное вяжущее → К-модифицированное вяжущее → МК-модифицированное вяжущее.

5.7 Выводы к главе 5

1. При проектировании составов геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры в виде перлитовой породы подобраны наиболее эффективные типы щелочных активаторов – NaOH и KOH, рациональные составы немодифицированных перлитовых геополимерных вяжущих, активированных двумя типами щелочей, а также составы модифицированных перлитовых вяжущих для трех видов модификаторов разной природы. Выявлен комплекс наиболее эффективных технологических параметров синтеза перлитовых геополимерных систем: тип и характеристики помольного оборудования для диспергирования перлита, продолжительность его измельчения, я также температурный режим консолидации.

2. Выявлен деструктивный эффект Fe-компонента в гидроксидной форме, как продукта от металлического намола на структурообразование и физико-механические характеристики перлитового геополимерного вяжущего: среднюю плотность и предел прочности при сжатии.

3. Проведено ранжирование используемых минеральных модификаторов по степени эффективности их применения в геополимерных системах на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры.

4. Установлено активирующее действие «собственных» щелочных Na^+ и K^+ катионов диспергированного перлита; выявлена закономерность, заключающаяся в том, что повышение дисперсности перлита в процессе его механоактивации способствует увеличению в его составе концентрации свободных щелочных катионов Na^+ и K^+ – активаторов твердения геополимерной вяжущей системы.

5. Установлена взаимосвязь водопотребности перлитового геополимерного вяжущего и его компонентного состава: типа щелочного активатора, а также наличия и вида минерального модифицирующего компонента.

6. При изучении поведения перлитовых геополимерных вяжущих в условиях воздействия водной среды установлено следующее:

– немодифицированные геополимерные пасты, активированные щелочами NaOH и KOH, являются водостойкими и характеризующимися невысокими показателями водопоглощения, сопоставимыми с аналогичными значениями для цементного камня;

– деградация компрессионной прочности немодифицированных геополимерных образцов в условиях циклического воздействия влаги более проявлена по сравнению с цементным камнем, но не превышает 9,3 %;

– введение модифицирующих компонентов в состав перлитовой геополимерной системы приводит к существенному ухудшению по показателям водопоглощения и водостойкости.

7. Оценка биопозитивных характеристик перлитовых геополимерных вяжущих показала, что эти материалы в консолидированном состоянии демонстрируют высокую степень устойчивости к агрессивному воздействию плесневых грибов, как одной из разновидностей биокоррозии.

8. Анализ полученных реологических характеристик для немодифицированных и модифицированных перлитовых геополимеров позволил выявить следующие закономерности:

– геополимерные суспензии на основе перлитового алюмосиликатного прекурсора, с использованием щелочей NaOH и KOH (в том числе, модифицированные минеральными компонентами) демонстрируют тиксотропный характер течения в рассматриваемом диапазоне параметров: концентраций щелочного активатора и значений градиента скорости сдвига. Это проявляется в резком снижении эффективной вязкости в области малых значений сдвиговых нагрузок, а при более высоких значениях параметра ἑ имеет место плавный переход течения суспензии ньютоновский тип течения;

– влияние концентрации щелочей NaOH и KOH на начальную эффективную вязкость геополимерных систем имеет разный характер. Увеличение концентрации NaOH приводит к росту начальной эффективной вязкости, за счет активации структурообразующих процессов. В случае с KOH наблюдается обратная тенденция: повышение концентрации способствует снижению начальной эффективной вязкости, что свидетельствует о пластифицирующем эффекте данного активатора;

– введение минеральных модификаторов разной природы: портландцемента,

каолина и метакаолина, способствует повышению эффективной вязкости перлитовых геополимерных систем;

– использование портландцемента и метакаолина в качестве модификаторов перлитового геополимерного вяжущего приводит к заметному сокращению сроков схватывания (начала и конца) по сравнению с немодифицированными перлитовыми аналогами.

9. Анализ микроструктурных и рентгенофазовых особенностей геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного сырья скрытокристаллической структуры позволил выявить следующие закономерности:

– структурообразование в перлитовой геополимерной системе осуществляется посредством растворения алюмосиликатной составляющей, которое имеет место при активирующем воздействии щелочного компонента с последующим образованием щелочеалюмосиликатного геля. В свою очередь, гель в процессе затвердевания переходит в рентгеноаморфную монолитную фазу, а также формирует кристаллические алюмосиликатные образования каркасной структуры, характерной для полевых шпатов типа альбита;

– введение в перлитовую геополимерную систему минеральных модификаторов: портландцемента, каолина и метакаолина, способствует формированию значительно более рыхлой структуры и меньшего количества монолитизированных очагов по сравнению с немодифицированными аналогами, что является следствием неэффективной реализации геополимеризационного синтеза.

6 МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

Литературный обзор, которому посвящена глава 1 настоящей диссертации, позволил с высокой степенью достоверности установить многообещающие перспективы получения широкого спектра экологически и экономически эффективных строительных композитов различного функционального назначения на основе геополимеров. Столь высокая оценка описываемых материалов обоснована в значительной мере и может быть обусловлена высоким энергетическим потенциалом пригодного сырья в силу особенностей происхождения и, как следствие, генетических характеристик, а также технологическими принципами как для геополимерного синтеза (т.е. вяжущего компонента), так и для получения геополимерных композитов (материалов и изделий). Так, на основании экспериментальных данных, полученных в рамках диссертации (см. глава 4.2), прочностные показатели геополимерного камня достигают до 80 МПа. При этом следует учитывать ограниченность выборки сырьевой алюмосиликатной базы, используемой в исследовании, поскольку, в соответствии с литературными данными [441] аналогичный параметр для геополимерных систем может достигать 160 МПа, что позволяет допускать вполне реальную возможность создания прочных и высокопрочных геополимерных бетонов для производства конструкционных материалов на их основе общего и специального назначения.

Кроме того, выявленные для некоторых составов геополимерного вяжущего в виде геополимер-песчаного раствора (на основе алюмосиликатов аморфной структуры, см. глава 4.2, таблица 4.7) показатели коэффициента теплопроводности λ в пределах 0,19–0,25 Вт/(м·°С), обусловленные, с одной стороны, преимущественно аморфной структурой геополимерной матрицы, и, с другой стороны, содержанием в консолидированной щелочеалюмосиликатной субстанции полых сферических частиц, либо их реликтовых образований (в случае применения зол-унос ТЭС), позволяют геополимерам конкурировать с некоторыми теплоизоляционно-конструкционными и теплоизоляционными материалами, такими как керамзитобетон, пено- и газобетон на цементном вяжущем и др. В связи с этим, геополимерные композиты могут найти эффективное применение при производстве стеновых изделий, для сооружений, не требующих дополнительного изоляционного слоя.

Кроме того, химический состав потенциального пригодного алюмосиликатного сырья и высокий показатель pH позволяют использовать геополимеры в качестве вяжущего для производства теплоизоляционных материалов на основе ячеистых бетонов (см. главу 1.5). Высокая адгезионная способность геополимеров [102, 97] делает их пригодными для производства клеевых составов в строительной отрасли. Стойкость к высоким температурам (до 1000 °C) и перепадам температур позволяет использовать геополимеры для создания огнеупорных и термостойких материалов [442]. Низкое содержание оксида CaO в геополимерном вяжущем делает его подходящим для производства сульфатостойких материалов [98].

Также, анализ литературных источников [107], позволил выявить результаты научных исследований, подтверждающих возможность использования геополимерных систем в качестве матричной основы при создании резервуаров для инкапсуляции отходов, имеющих токсичные и радиоактивные элементы. При этом, геополимерные резервуары способны обеспечить значительно более высокую герметичность и, таким образом, связность по сравнению с портландцементными аналогами. Таким образом, краткий обзор характеристик геополимерных композитов еще раз подтверждает заявленный потенциал их практического применения в широком срезе областей, в том числе, и строительной.

6.1 Свойства мелкозернистого бетона в зависимости от вида геополимерного вяжущего

С учетом особенностей изучаемых в рамках диссертационного исследования алюмосиликатов аморфной и скрытокристаллической структур на примере золуноса ТЭС и перлита, соответственно, а также характеристик геополимерных вяжущих на их основе, в совокупности с анализом существующих нормативных документов для строительных материалов и изделий, на данном этапе работы предложены составы мелкозернистого бетона (МЗБ), удовлетворяющие требованиям для производства камней стеновых на их основе, в соответствии с ГОСТ 6133–19 [443]. Согласно указанному нормативному документу, стеновые камни классифицируются в зависимости от их назначения. В данном диссертационном исследовании разрабатывались составы мелкозернистого бетона для двух типов стеновых камней полнотелых: рядовой и лицевой, описание и характеристики которых представлены на рисунке 6.1.

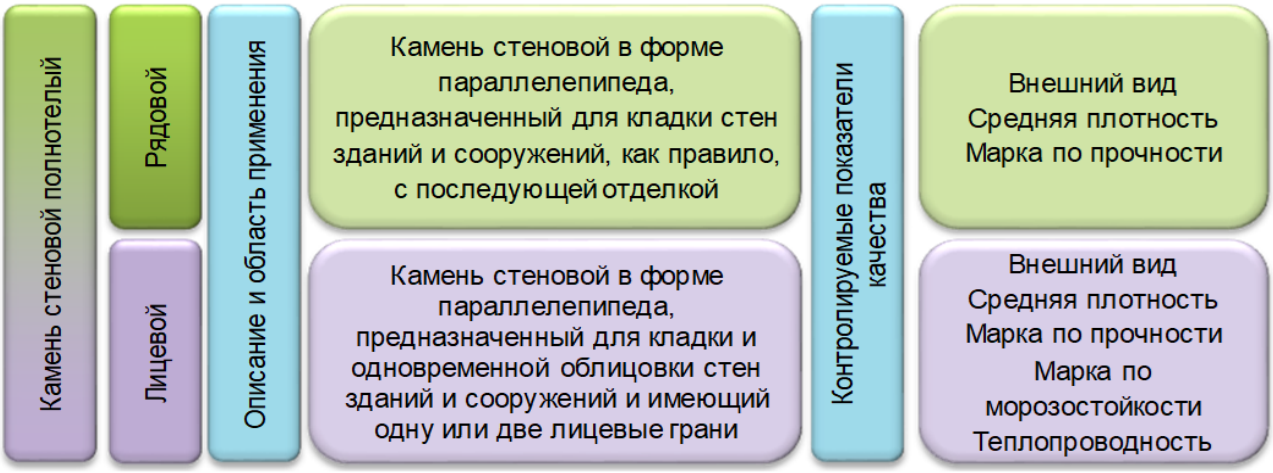


Рисунок 6.1 – Характеристики камней стеновых в соответствии с ГОСТ 6133–19

Согласно нормативной документации, требования к подвижности геополимерных растворных смесей для камней стеновых не устанавливаются. Однако, для возможности обеспечения дальнейшего сравнительного анализа характеристик геополимер-песчаных композитов экспериментальные смеси были приготовлены равной подвижности (осадка конуса ОК= 4–6 см), обеспечивающей им необходимую удобоукладываемость при минимальном содержании воды.

В основу разработки составов был положен подбор соотношения компонентов смеси «вяжущее – заполнитель», обеспечивающего наиболее оптимальную с эксплуатационно-экономической точки зрения комбинацию системы параметров «доля мелкого заполнителя – прочность МЗБ».

Для проведения эксперимента по подбору составов МЗБ были приготовлены геополимерные растворные смеси со следующими соотношениями «вяжущее : заполнитель»: 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. В рамках исследования при разработке составов мелкозернистых бетонов на основе геополимерных вяжущих из зол-уноса в качестве мелкого заполнителя использовался кварцевый песок Разуменского месторождения. В то же время, при разработке составов перлитовых мелкозернистых геополимербетонов были апробированы две разновидности мелкого заполнителя: кварцевый песок и перлит в форме отсева дробления фракции 0,16–2,5 мм.

Использование в серии перлитовых МЗБ дополнительно перлитового заполнителя в рамках этого исследования обосновано попыткой подтверждения /опровержения гипотезы о проявлении в системе эффекта «сродства структур» при взаимодействии компонентов растворной смеси на границе раздела «вяжущее – заполнитель» и, как следствие, установления эффективности использования

алюмосиликатной матрицы вяжущего и заполнителя одной природы в составе мелкозернистого геополимербетона.

Для консолидации свежезаформованных составов МЗБ применялся режимы твердения, подобранный для экспериментальных вяжущих систем в главе 4.2 и отраженный на рисунке 4.13. При этом следует напомнить, что для каждой из вяжущих геополимерных систем: на основе алюмосиликатов аморфной (золы-уноса ТЭС) и скрытокристаллической (перлит) структур, применялись оптимально подобранные температуры изотермической выдержки: 80 ºС и 70 ºС, соответственно. При этом, как и для геополимерных вяжущих, так и для МЗБ на их основе справедливо утверждение о возможности сокращения длительности изотермической выдержки (в условиях реального производственного процесса) от 24 часов (как это имеет место быть в рамках исследовательских изысканий) до 10–12 часов, 14–16 часов и до 18 часов для алюмосиликатов с высокой (для зол Lethabo и Matla), средней (для зол Lafarge и Троицкой ГРЭС) и низкой (для золы Новотроицкой ТЭС и перлита) реакционной способностью, соответственно. В свою очередь, продолжительность предварительной выдержки (24 часа) также может быть сокращена до 2, 6 и 12 и часов для бетонов на основе высоко-, средне- и низкоактивных зол, соответственно.

Экспериментальные исследования, ориентированные на подбор оптимального соотношения «вяжущее – заполнитель» в геополимерной сырьевой смеси, производились на модельных, т.е. немодифицированных составах геополимерных вяжущих. Однако, полученные результаты в дальнейшем были апробированы на оптимальных составах модифицированных вяжущих, подобранных в главах 4.3 и 5.3.

Полученные прочностные и иные эксплуатационные характеристики исследуемых составов МЗБ на основе алюмосиликатов аморфной и скрытокристаллической структур отражены в главах 6.1.1 и 6.1.2, соответственно.

6.1.1 Составы и физико-механические свойства мелкозернистого геополимербетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры

На первом этапе при разработке составов геополимерных МЗБ бы осуществлен подбор наиболее эффективного соотношения «вяжущее : заполнитель» в сырь-

евой смеси. Полученные результаты эксперимента (рисунок 6.2), продемонстрировали следующую тенденцию в снижении прочности на сжатие: 1:1 → 1:2→ 1:3→1:4, которая справедлива для всех пяти исследуемых зол-уноса (таблица 6.1).

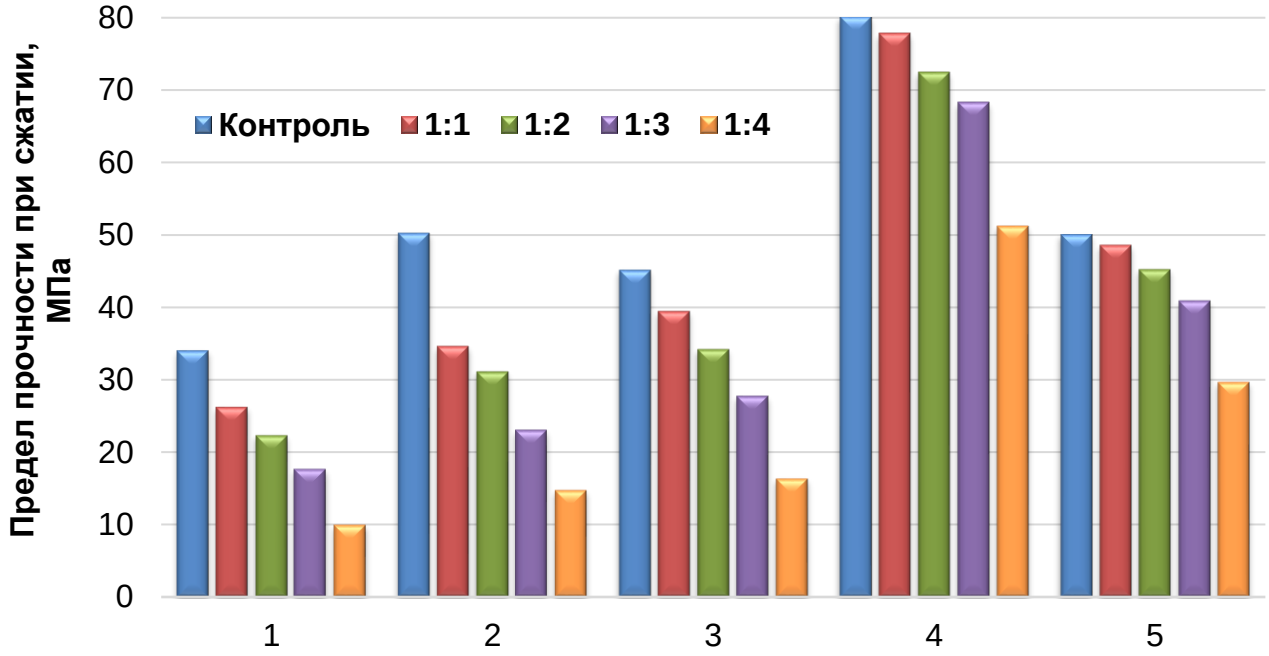


Рисунок 6.2 – Зависимость предела прочности при сжатии от состава МЗБ на основе ГПВ из зол-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Lafarge; 3 – Троицкой ГРЭС; 4 –Matla; 5 – Lethabo

Анализируя приведенные данные, следует отметить, что деградация прочности геополимерных растворных смесей в пределах соотношений «вяжущее : заполнитель» от 1:1 до 1:3 происходит достаточно равномерно, в среднем, 6–10 % – для составов МЗБ из менее активных зол-уноса: Новотроицкой ТЭС, Lafarge и Троицкой ГРЭС и на 4–7 % – для МЗБ из более активных зол-уноса: Lethabo и Matla. Однако, дальнейшее увеличение содержания заполнителя по отношению к вяжущей матрице до 1:4 демонстрирует более интенсивное снижение прочности структурного каркаса в виду снижения минимально достаточной доли геополимерного «клея» в растворной смеси. При этом при изменении соотношения «вяжущее : заполнитель» показатели остаточной прочности для геополимерных бетонов на основе зол Lethabo и Matla составили ≈ 58 %, что примерно вдвое выше по сравнению с аналогами на основе зол Новотроицкой ТЭС, Lafarge и Троицкой ГРЭС (≈ 29 %). Отмеченные цифры дают основание отметить прямую взаимосвязь степени реакционной способности алюмосиликатного компонента (в данном случае, золы-

уноса) на эффективность проявления химической природы взаимодействия компонентов геополимерной матрицы с кварцевым песком, как результат, формирования контактной зоны «вяжущее – заполнитель».

Таблица 6.1 – Доля остаточной прочности геополимерных растворных смесей разного состава

Производитель ЗУ	Остаточная прочность на сжатие при соотношении «вяжущее : заполнитель», %			
	1:1	1:2	1:3	1:4
Новотроицкая ТЭС	61,8	53,9	46,3	26,9
Lafarge	55,6	48,7	39	26,1
Троицкая ГРЭС	69	60,2	48,4	32,7
Lethabo	94	87,1	80,1	61
Matla	86,6	82	76,8	56,1

Приводя в соответствие с требованиями ГОСТ 6133–19 полученные показатели прочности на сжатие для составов геополимерных МЗБ при соотношении «вяжущее : заполнитель», равном 1:4, следует отметить, что на основе подобранных в главе 4.2 оптимальных составов немодифицированных геополимерных вяжущих могут быть получены мелкозернистые бетоны марок от М75 до М400.

Однако, следует отметить, что с учетом более низких прочностных характеристик для модифицированных геополимерных вяжущих, применение использование вяжущей матрицы и заполнителя в соотношении 1:4, а также более высокой доли кварцевого песка в значительной степени повышает риск не обеспечить соответствие получаемым МЗБ минимальных требуемых прочностных характеристик и других контрольных параметров для изготавливаемых изделий в соответствии с ГОСТ, что позволяет считать необоснованным дальнейшее увеличение заполнителя в исследуемых геополимер-песчаных смесях.

Таким образом, дальнейшие испытания и определение требуемых характеристик для мелкозернистых бетонов (рисунок 6.1) согласно нормативным документам проводились для составов с соотношением «вяжущее : заполнитель», равным 1:3.

Оценка основных параметров качества (таблица 6.2) позволяет отметить, что разработанные составы мелкозернистого бетона разного компонентного состава

Таблица 6.2 – Состав и свойства составов МЗБ из ГПВ на основе зол-уноса ТЭС

Производитель ЗУ	Компоненты МЗБ, %			Средняя плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа	Марка по прочности*	Марка по морозостойкости	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С
	Вяжущее (твердая фаза)	Песок	Вода					
	На основе немодифицированных ГПВ							
Новотроицкая ТЭС	24,2	70	5,8	1940	15,81	150	–	0,42
Lafarge	24,6	71	4,3	2135	19,6	150	F35	0,25
Троицкая ГРЭС	23,8	73	4,1	1910	21,9	200	F25	0,19
Lethabo	26,8	68	5,2	2090	64,2	>300	F50	0,32
Matla	25,7	70	4,3	2110	38,5	>300	F50	0,4
Тип модификатора	На основе модифицированных ГПВ из ЗУ Новотроицкой ТЭС**							
Портландцемент	23,4	70,1	6,5	2130	13,9	125	–	0,69
Каолин	23,2	70	6,8	1940	10,6	100	–	0,52
Метакаолин	22,7	70,1	7,2	1980	8,7	75	–	0,36
Существующие аналоги								
Силикатный кирпич	–			1840–1933	–	>7,5	>15	0,7–0,8
Керамический кирпич				1600		>7,5	>75	0,5–0,8
Камень стеновой цементный				2200		>2,5	>15	0,7
Керамзитобетон				700–1500		>5	>50	0,33–0,41
Требования согласно ГОСТ 6133–19				–		**>2,5**	**>15**	**Не регламентируется**

**Согласно ГОСТ 6133–2019, для МЗБ: марка по прочности при сжатии – не менее М50, марка по морозостойкости – не менее F15. Морозостойкость камней для перегородок не нормируется. Коэффициент теплопроводности для МЗБ не регламентируется.*

***Модифицированные вяжущие на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС*

демонстрируют широкий разброс по показателям контролируемых в рамках исследования параметров: средней плотности, прочности на сжатие, морозостойкости и теплопроводности. Однако, несмотря на это, все разработанные составы геополимерных МЗБ удовлетворяют требованиям ГОСТ 6133–19.

Используя полученные эксплуатационные параметры для исследованных геополимер-песчаных составов при соотношении «вяжущее – заполнитель», равном 1:3, камни стеновые на основе разработанных геополимерных МЗБ могут быть промаркированы с учетом требований ГОСТ 6133–19 (таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Маркировка камней стеновых на основе разработанных геополимерных составов МЗБ согласно ГОСТ 6133–19

Показатель *Производитель ЗУ / Тип минерального модификатора	Маркировка согласно ГОСТ 6133–19
МЗБ на основе немодифицированных геополимерных вяжущих	
Новотроицкой ТЭС (РФ)	КСП–290–150–1742
Lafarge (США)	КСП–290–150–F35–2235
Троицкой ГРЭС (РФ)	КСП–290–200–F25–1976
Lethabo (ЮАР)	КСП–290–600–F50–2137
Matla (ЮАР)	КСП–290–350–F50–2187
МЗБ на основе модифицированных геополимерных вяжущих	
Портландцемент	КСП–290–125–1926
Каолин	КСП–290–100–1743
Метакаолин	КСП–290–75–1780

**Производитель ЗУ – для МЗБ из немодифицированных геополимерных вяжущих; Тип минерального модификатора – для МЗБ из модифицированных геополимерных вяжущих на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС*

Таким образом, на основании проведенных исследований разработаны составы геополимерного мелкозернистого бетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры (на примере зол-уноса ТЭС) с показателями средней плотности 1940–2100 кг/м^3, марками по прочности М75–М600, марками по морозостойкости F25–F50 и коэффициентами теплопроводности 0,19–0,69 Вт/м·°С.

6.1.2 Составы и физико-механические свойства мелкозернистого геополимербетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры

По аналогии с комплексом экспериментальных исследований, проведенных для геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного сырья аморфной структуры (глава 6.1.1), на данном этапе исследования был применен подобный алгоритм для разработки составов мелкозернистых бетонов на основе немодифицированных перлитовых геополимерных вяжущих, разработанные составы которых представлены в главе 5.2.

На первом этапе исследования была оценена потенциальная возможность получения бетонных конгломератов на основе перлитовых геополимерных вяжущих систем. С этой целью были заформованы геополимер-песчаные растворы с соотношением «вяжущее – заполнитель» 1:3 (по аналогии с геополимерными вяжущими на основе зол-уноса, главы 4.2, 4.3, таблицы 4.6, 4,9). Для проведения данного эксперимента в качестве мелкого заполнителя применялся кварцевый песок. Компонентный состав и некоторые характеристики перлитовых геополимерных композитов отражены в таблице 6.4. Полученные результаты показали, что при введении кварцевого заполнителя в выбранном соотношении «вяжущее – заполнитель» 1:3, снижение компрессионной прочности, по сравнению с исходной геополимерной пастой, колеблется в пределах от 41 % до 61 % в зависимости от компонентного состава вяжущей матрицы. Так, наиболее высокими значениями остаточной прочности характеризуются немодифицированные геоплимерные составы вяжущего, активированные щелочами NaOH и KOH – 56 % и 52 % соответственно, а также составы, модифицированные портландцементом, активированные щелочами NaOH и KOH – 59 % и 54 % соответственно.

При это, минимальные значения остаточной прочности демонстрируют состав, модифицированные метакаолином: 40 % и 39 %, активированные щелочами NaOH и KOH, соответственно. При этом, оценка соответствия классу прочности показала, что, значения прочности на сжатие для геополимер-песчаных растворов на основе модифицированных паст не соответствуют нормативным требованиям для общестроительных цементов.

Таблица 6.4 – Состав и свойства перлитовых геополимерных композиций

№ п/п	Состав вяжущего, %							Характеристики перлитовых ГПВ		Предел прочности при сжатии геополимер-песчаных растворов (1:3), МПа	Доля остаточной прочности, %	Соответствие классу прочности согласно нормативами
	Перлит	Минеральный модификатор			Щелочной активатор		Вода	Средняя плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа			
		ПЦ	К	МК	NaOH	KOH						
1	73,4				7,1	–	19,5	2200	36,9	20,5	56	*Г-19
2	73,9				–	7,4	18,7	2140	30,5	16	52	*Г-16
3	60,1	6,7	–	–	6,5	–	26,7	1900	23,2	13,7	59	*Г-13
4	59,8	–	6,6	–	6,4	–	27,2	1970	30,8	15,7	51	*Г-13
5	58,2	–	–	6,5	6,2	–	29,1	1450	16,8	6,8	40	*Г-6
6	59,4	6,6	–	–	–	6,6	27,4	1860	20,4	11	54	*Г-10
7	59	–	6,5	–	–	6,6	27,9	1910	26,8	12,1	45	*Г-10
8	57,1	–	–	6,3	–	6,4	30,2	1430	14,6	5,7	39	*Г-5

*Марка гипсового вяжущего по ГОСТ 125-2018

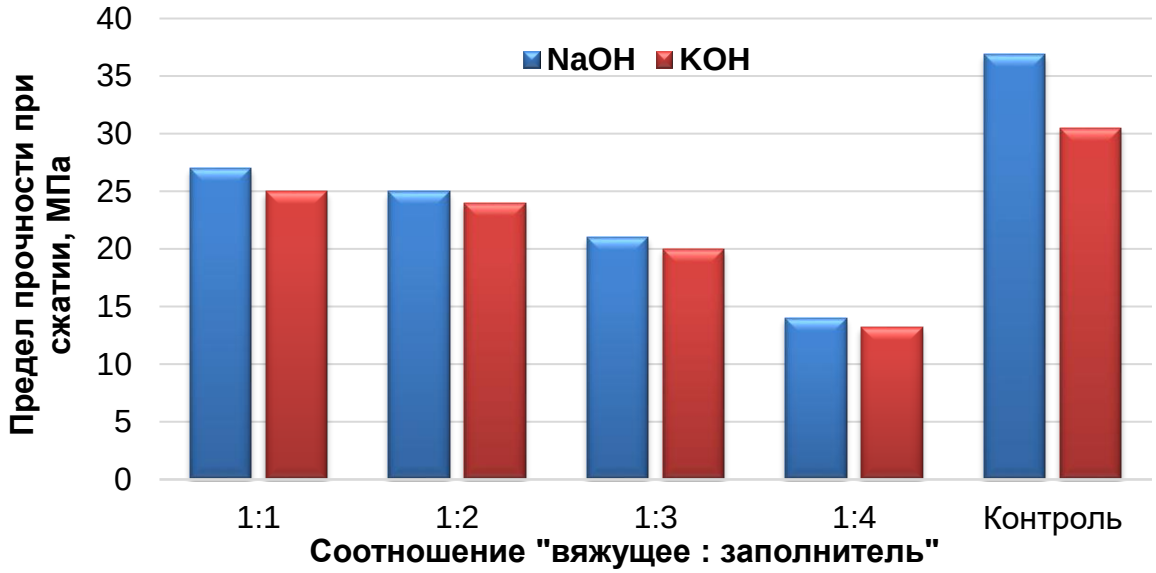
Поэтому, как и в случае с геополимерными вяжущими системами на основе зол-уноса (глава 4.3, таблица 4.9), сравнительная оценка производилась с параметрами качества для, предъявляемыми к высокопрочному гипсу. Так, сравнительный анализ показал, что полученные растворы соответствуют маркам по прочности высокопрочного гипса от Г-5 до Г-19, в соответствии с ГОСТ 125-2018.

Следующим этапом этого комплекса исследований был подбор наиболее эффективного с точки зрения эксплуатационно-экономического аспекта дальнейшего практического применения разрабатываемых МЗБ. В данном экспериментальном исследовании также использовались только модельные, т.е. немодифицированные представители разработанных составов перлитовых геополимерных вяжущих (рисунок 6.3). В качестве заполнителя, как было отмечено в водной части главы 6, использовались кварцевый и перлитовый разновидности песка.

Графические зависимости полученных экспериментальных данных, представленных на рисунке 6.3, продемонстрировали схожую с аналогичными системами на основе зол-уноса (см. глава 6.1.1, рисунок 6.2) тенденцию ослабления прочностного каркаса геополимер-песчаной системы, проявляющуюся в постепенном снижении прочности на сжатие при увеличении доли заполнителя в бетонном конгломерате, что справедливо для обоих видов заполнителя. Так, в пределах соотношений «вяжущее – заполнитель» от 1:1 до 1:3 наблюдается неравномерное снижение прочности, в среднем, на 6–10 % и 4–13 % – для составов МЗБ на кварцевом заполнителе, с использованием щелочных активаторов NaOH и KOH, соответственно; на 3–15 % и 4–10 % – для составов МЗБ на перлитовом заполнителе, с использованием щелочных активаторов NaOH и KOH (таблица 6.5).

В свою очередь, дальнейшее увеличение содержания заполнителя по отношению к вяжущей матрице до 1:4 приводит к интенсификации снижения прочности каркаса геополимер-песчаного композита, обеспечивая остаточную прочности при указанном соотношении «вяжущее – заполнитель» 37,9 % и 44,2 % – для составов МЗБ на кварцевом заполнителе, с использованием щелочных активаторов NaOH и KOH, соответственно; 43,3 % и 49,2 % – для составов МЗБ на перлитовом заполнителе, с использованием щелочных активаторов NaOH и KOH, соответственно.

а



б

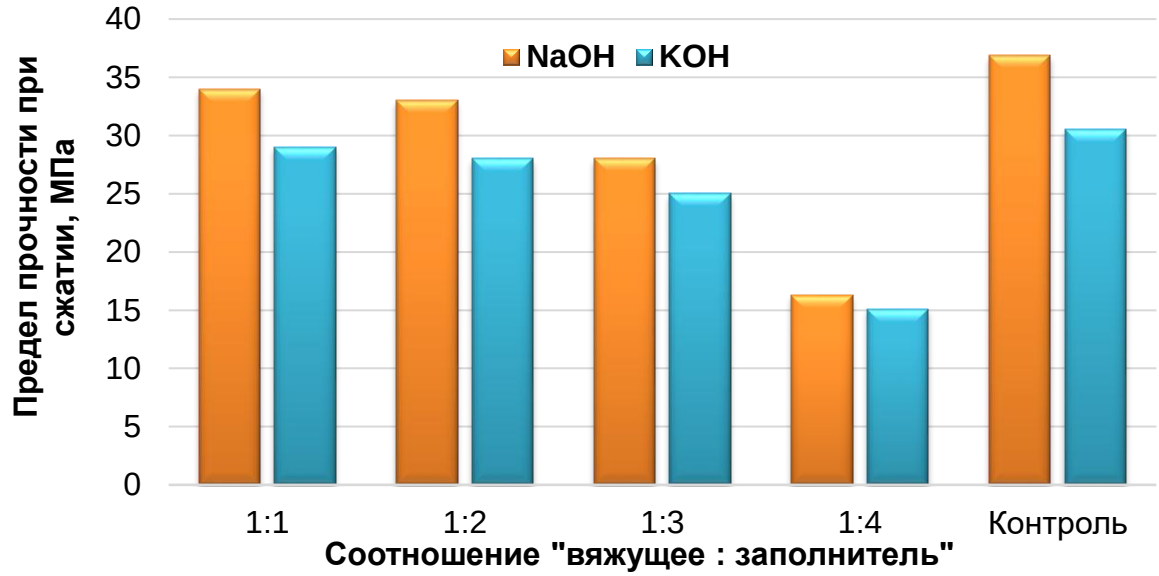


Рисунок 6.3 – Зависимость предела прочности при сжатии от состава МЗБ на основе перлитового ГПВ и заполнителя из кварцевого (*а*) и перлитового песка (*б*)

Кроме того, следует отметить, что использование KOH в качестве щелочного активатора, а также перлитового заполнителя оказывают ингибирующий эффект на процессы деградации прочностной структуры составов перлитовых МЗБ, что проявляется в более высоких показателях остаточной прочности в исследуемом срезе соотношений «вяжущее : заполнитель». Таким образом, при сочетании таких компонентов в геополимер-песчаной смеси как KOH и перлитовый песок, перлитовый МЗБ в меньшей степени зависит от доли заполнителя в бетонном конгломерате, обеспечивая, при прочих равных условиях, наиболее высокие показатели остаточной прочности, по сравнению с остальными экспериментальными составами МЗБ

(таблица 6.5). Кроме того, образцы МЗБ с перлитовым заполнителем также характеризуются более высокой средней плотностью по сравнению с аналогами на кварцевом заполнителе (таблица 6.6). Отмеченный феномен более высоких прочностных показателей, а также более компактной структуры составов перлитовых МЗБ на основе перлитового заполнителя, с большой долей вероятности, вызван более эффективным химическим взаимодействием компонентов на границе раздела «вяжущее – заполнитель», что подтверждает выдвинутую ранее гипотезе о проявлении химического сродства при взаимодействии компонентов одной природы.

Таблица 6.5 – Доля остаточной прочности геополимерных растворных смесей разного состава

Тип заполнителя	Остаточная прочность на сжатие при соотношении «вяжущее – заполнитель», %			
	1:1	1:2	1:3	1:4
Щелочной активатор – NaOH				
Кварцевый песок	73,1	67,7	56,9	37,9
Перлитовый песок	92,1	89,4	75,9	44,2
Щелочной активатор – KOH				
Кварцевый песок	82	78,7	65,6	43,3
Перлитовый песок	95,1	91,8	82	49,5

В соответствии с нормативными показателями ГОСТ 6133–2019 при соотношении «вяжущее : заполнитель», равном 1:4, на основе немодифицированных перлитовых геополимерных вяжущих, разработанных в главе 5.2 могут быть получены составы МЗБ марки М125 – на кварцевом заполнителе и М150 – на перлитовом заполнителе. В то же время, для модифицированных составов перлитовых геополимерных вяжущих, для которых характерны значительно более низкие показатели прочности по сравнению с немодифицированными аналогами, с высокой долей вероятности можно предположить, что использование такой доли заполнителя не позволит достигнуть нижней границы нормируемых прочностных характеристик для мелкозернистого бетона. В связи с этим, в рамках данного исследования соотношение «вяжущее : заполнитель», равное 1:3, было выбрано как наиболее эффективное и было адаптировано при проектировании составов МЗБ на основе модифицированных перлитовых вяжущих систем (таблица 6.6).

Таблица 6.6 – Рациональные составы и свойства МЗБ на основе перлитовых ГПВ

№* п/п	Компонентный состав МЗБ, %					Средняя плотность, кг/м³	Предел прочности при сжатии, МПа	Марка по прочности	Марка по морозостойкости	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С
	Вяжущее (твердая фаза)	Щелочной активатор		Вода	Заполнитель					
		NaOH	KOH							
На кварцевом заполнителе										
1	22,5	2,2	–	14,4	60,9	2130	20,5	200	F35	0,43
2	20,5	2	–	16,5	60,9	2200	13,7	125	F25	0,71
3	20,3	1,9	–	16,7	61,1	2110	15,7	150	F25	0,53
4	19,8	1,9	–	17,3	61	2030	6,8	50	–	0,38
5	22,8	–	2,3	14,1	61	2290	16	150	F25	0,42
6	20,5	–	2,1	16,6	60,8	2260	11	100	–	0,69
7	20,4	–	2	17	60,6	2120	12,1	100	–	0,52
8	20	–	1,9	17,7	60,4	2000	5,7	50	–	0,35
На перлитовом заполнителе										
1	22,5	2,2	–	13,2	62,1	2240	31,2	300	F100	0,37
2	20,5	2	–	15,4	62,1	2290	20,9	200	F50	0,61
3	20,3	1,9	–	15,5	62,3	2250	23,7	200	F50	0,46
4	19,8	1,9	–	16,1	62,2	2260	10,3	100	–	0,32
5	22,8	–	2,3	12,6	62,3	2270	26,4	250	F100	0,33
6	20,3		2	15,3	62,4	2300	17,7	150	F50	0,58
7	20,2		2	15,5	62,3	2170	19,8	200	F50	0,44
8	19,6		1,9	16,2	62,3	2080	9,2	100	–	0,3
Согласно ГОСТ 6133–19								**>12,5**	**>15**	**Не регламентируется**

*Нумерация составов соответствует данным таблицы 6.4

Несмотря на широкий разброс значений нормируемых эксплуатационных параметров, все рассматриваемые составы перлитового МЗБ удовлетворяют требованиям ГОСТ 6133–2019 для камней стеновых полнотелых.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработаны составы геополимерного мелкозернистого бетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры (на примере перлита) и на заполнителях разной природы с показателями средней плотности 2140–2300 кг/м^3, марками по прочности М50–М300, марками по морозостойкости F25–F100 и коэффициентами теплопроводности 0,3–0,71 Вт/м·°С. Согласно ГОСТ 6133–2019, морозостойкость камней для перегородок не нормируется.

Разработанные составы перлитового МЗБ позволяют осуществлять производство камней стеновых с эксплуатационными параметрами, которые в виде соответствующей маркировки представлены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Маркировка камней стеновых из перлитового мелкозернистого бетона в зависимости от вида вяжущего и заполнителя

Щелочной активатор	Тип минерального модификатора	Маркировка согласно ГОСТ 6133–19
МЗБ на основе кварцевого заполнителя		
NaOH	Контрольный состав	КСП–290–200–F35–2200
	Портландцемент	КСП–290–125–F25–1900
	Каолин	КСП–290–150–F25–1970
	Метакаолин	КСП–290–50–1450
KOH	Контрольный состав	КСП–290–150–F25–2140
	Портландцемент	КСП–290–100–1860
	Каолин	КСП–290–100–1910
	Метакаолин	КСП–290–50–1430
МЗБ на основе перлитового заполнителя		
NaOH	Контрольный состав	КСП–290–300–F100–2480
	Портландцемент	КСП–290–200–F50–2460
	Каолин	КСП–290–200–F50–2550
	Метакаолин	КСП–290–100–1880
KOH	Контрольный состав	КСП–290–250–F100–2270
	Портландцемент	КСП–290–150–F50–2300
	Каолин	КСП–290–200–F50–2370
	Метакаолин	КСП–290–100–1780

6.2 Фазовый состав и микроструктура мелкозернистого бетона в зависимости от вида геополимерного вяжущего

В главах 4.6 и 5.4 настоящей диссертации были детально изучены структурно-морфологические особенности геополимерных вяжущих систем различного компонентного состава, что, несомненно, имеет ключевое значение, поскольку геополимерный «клей» является структурообразующей основой и оказывает определяющее влияние на структуру и свойства конечных геополимерных материалов.

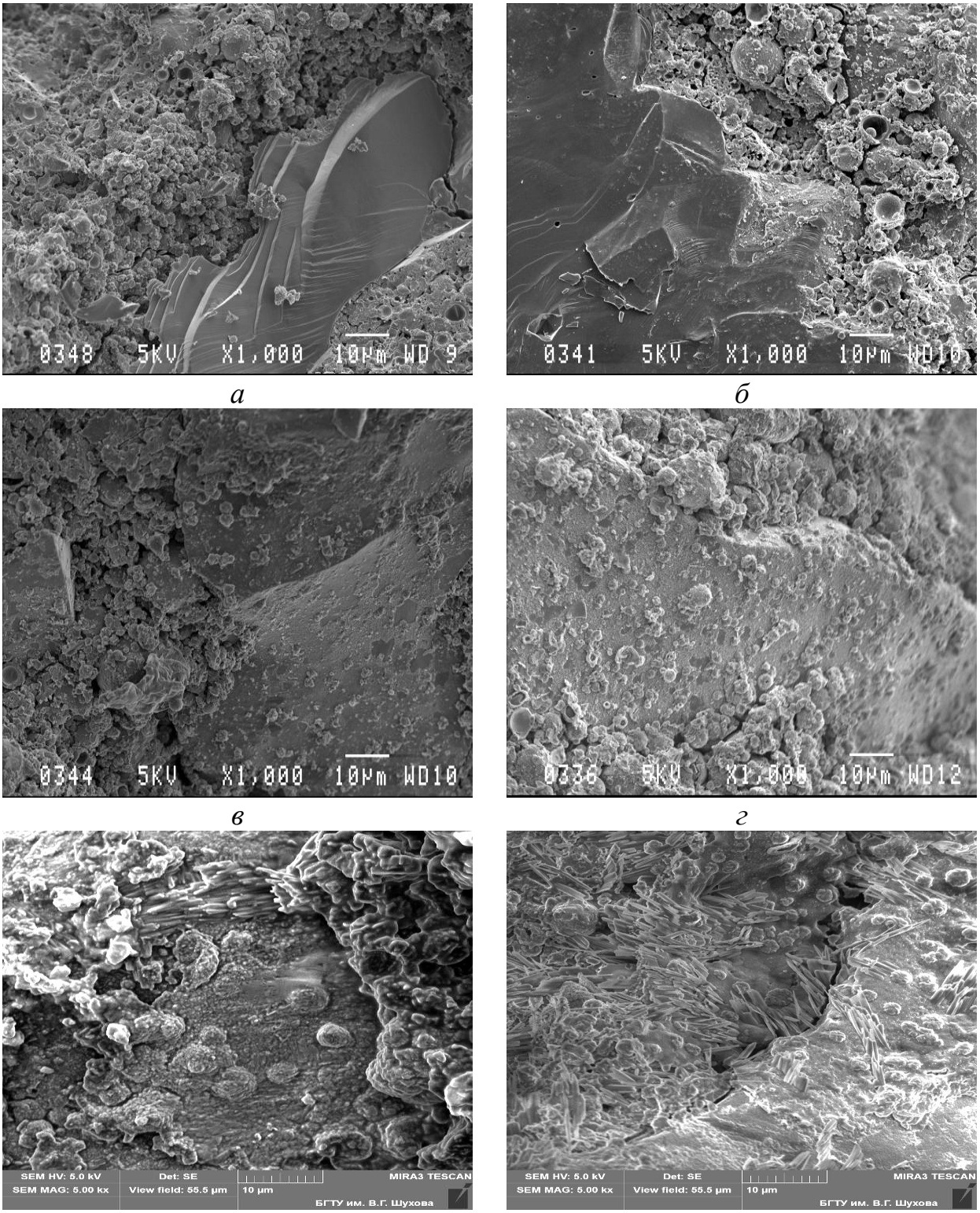
Однако, для формирования более глубокого представления о механизмах структурообразования, имеющих место в сложных многокомпонентных геополимерных системах, не последнее место следует выделять особенностям структурно-химического и физико-механического взаимодействия вяжущей матрицы со вспомогательными компонентами геополимерного композита – заполнителями и наполнителями. В свою очередь, характер и, как следствие, эффективность взаимодействия геополимерного «клея» и заполнителя в значительной степени определяет эксплуатационные характеристики конечного геополимербетонного продукта.

В главе 6.1 были представлены численные значения некоторых показателей качества разработанных составов геополимерных МЗБ. Так, с целью попытки установления взаимосвязи некоторых характеристик с особенностями формирования структурного каркаса геополимер-песчаных систем разного состава, на данном этапе исследования была изучена микроструктура контактной зоны «вяжущее – заполнитель» для разработанных составов мелкозернистого бетона. Следует отметить, что микроструктурному анализу были подвержены модельные системы геополимерных МЗБ, т.е. композиты на основе немодифицированных геополимерных вяжущих из алюмосиликатов аморфной (глава 6.2.1) и скрытокристаллической (глава 6.2.2) структур.

6.2.1 Микроструктурные особенности мелкозернистого геополимерного бетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры

Анализ микроструктуры контактной зоны «вяжущее – заполнитель» в геополимер-песчаных системах на основе зол-уноса разных производителей (рисунок

6.4) позволил выявить существенные различия в характере границы раздела фаз «геополимерная матрица – кварцевый песок».



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рисунок 6.4 – Характер контактной зоны «вяжущее – заполнитель» в геополимерных МЗБ на основе зол-уноса: а – Lethabo; – Matla; в – Lafarge; г – Троицкой ГРЭС; д, е – Новотроицкой ТЭС

Для систем на основе наиболее реакционно активных зол-уноса: Lethabo и Matla (рисунок 6.4, а, б) четко прослеживаются монолитизированные участки между вяжущим «клеем» и заполнителем, аналогичные по своей структуре и морфологии с аморфными геополимеризованными зонами в составе вяжущей матрицы. Эффект монолитизации в исследуемой зоне контакта в большей степени отмечается для МЗБ на основе золы Lethabo и в меньшей степени – для золы Matla. Кроме того, для обеих геополимер-песчаных систем прослеживается феномен поверхности заполнителя со свежим сколом, чего не наблюдается в микроструктуре остальных бетонных конгломератов (рисунок 6.4, в–е), что может свидетельствовать о довольно высокой адгезионной прочности в контактной зоне «вяжущее – заполнитель», сопоставимой с когезионной прочностью самого кварцевого заполнителя.

Микроструктуру геополимер-песчаных систем на основе зол-уноса со средней реакционной способностью: Lafarge и Троицкой ГРЭС (рисунок 6.4, в, г), в целом, можно охарактеризовать как более рыхлую, в том числе, и в зоне контакта между вяжущей матрицей и кварцевым заполнителем. Кроме того, в исследуемой серии среднеактивных представителей геополимербетонного массива, аморфизованные участки, практически не встречаются, а непосредственная граница раздела фаз «вяжущее – заполнитель» четко оформлена и характеризуется зазором до 1 микрона. Таким образом, эффективность взаимодействия вяжущей матрицы и заполнителя в этих двух системах ограничивается наличием дискретных конгломератов– продуктов геополимеризации – до нескольких микрон, равномерно распределенных на поверхности зерен кварцевого заполнителя, целостность которых не нарушена, по сравнению с описанными выше более реакционно способными геополимер-песчаными системами.

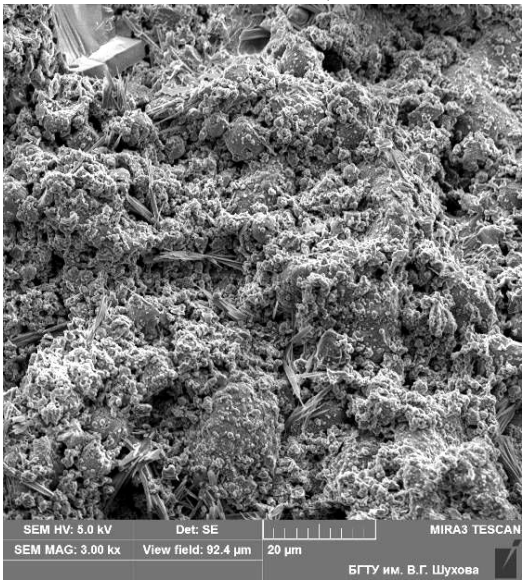
Микроструктура контактной зоны для геополимербетона на основе наименее активной золы Новотроицкой ТЭС, в свою очередь, обнаруживает следующие морфологические особенности: незначительная доля продуктов геополимеризации в виде монолотизированных участков; наличие зазора в 1–2 микрона на границе раздела фаз «вяжущее – заполнитель»; значительное количество непрореагировавших сферических частиц золы на поверхности заполнителя; подавляющая доля непрореагировавшего щелочного активирующего агента как в виде расплава, так и в карбонизованной форме в виде кристаллов игольчатой морфологии, густо покрывающих поверхность заполнителя и зольных частиц и, вероятно, выступающих

дополнительным (кроме геополимерного «клея») связующим метастабильным звеном химической природы в исследуемой зоне контакта (рисунок 6.4, д, е).

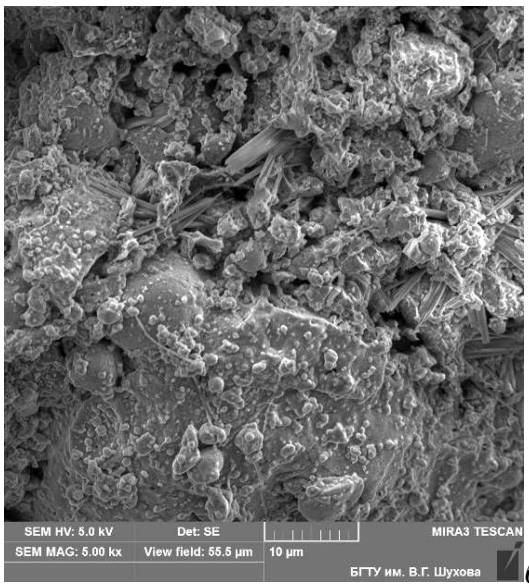
Таким образом, по мере снижения реакционной способности золы в бетонных композитах, характер формирования зоны контакта «геополимерное вяжущее – заполнитель» меняется, постепенно переходя от превалирующей монолитной межфазной зоны, сформированной в результате химического взаимодействия между элементами вяжущего и кварцевого зерна заполнителя до четко выделенной границы раздела, где составляющие геополимерного композита имеют преимущественно механическую природу взаимодействия (сцепления) и практически отсутствуют признаки геополимеризационных процессов на границе раздела фаз. Эта тенденция имеет прямую связь с прочностными параметрами структурного каркаса исследуемых геополимерных МЗБ, что подтверждается экспериментальными данными по прочности (см. глава 6.1, таблица 6.2). Тем не менее, в той или иной мере химически сформированная межфазная геополимерная зона контакта, как ключевой фактор, ответственный за формирование прочности каркаса в геополимер-песчаном композите, проявляется во всех исследуемых геополимербетонных системах, поэтому механизм ее формирования далее описан более детально.

Образующийся в процессе растворения алюмосиликатного компонента в высокощелочной среде щелочеалюмосиликатный гель, как известно, характеризуется высоким показателем pH-среды и способен проявлять активирующее воздействие на силикатную составляющую кварцевого песка. Однако, поскольку, силикат в данном случае находится кристаллическом (а не в аморфном, как в составе стеклофазы зол-уноса) состоянии, то процесс активации (т.е. растворения и дальнейшего взаимодействия с геополимерным «клеем») заполнителя идет довольно медленно, затрагивая лишь поверхностные слои зерна, и формируя с ними монолитное соединение (см. рисунок 6.4, а, б), что естественным образом приводит к исчезновению четко выраженной границы раздела фаз «вяжущее – заполнитель». При этом важно отметить, что реализация выше описанного химического процесса имеет место как на начальном этапе геополимеризационного синтеза и протекает (в более интенсивной стадии – для более активных систем), так и на значительно более поздних сроках (от 10 до 36 месяцев) структурообразования, что справедливо как для менее активных (рисунок 6.5), так и более активных (рисунок 6.6) бетонных систем.

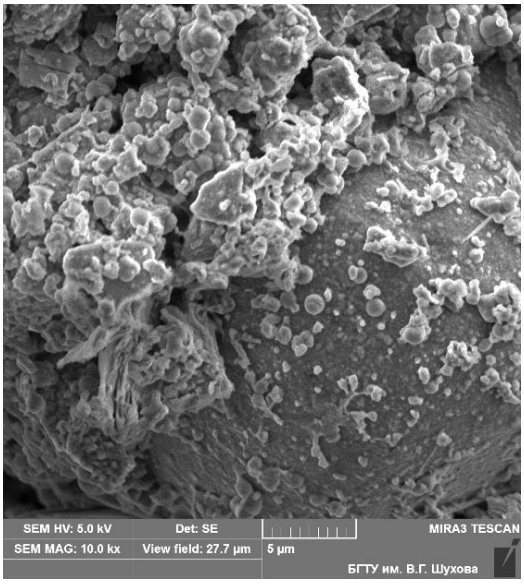
10 месяцев



а

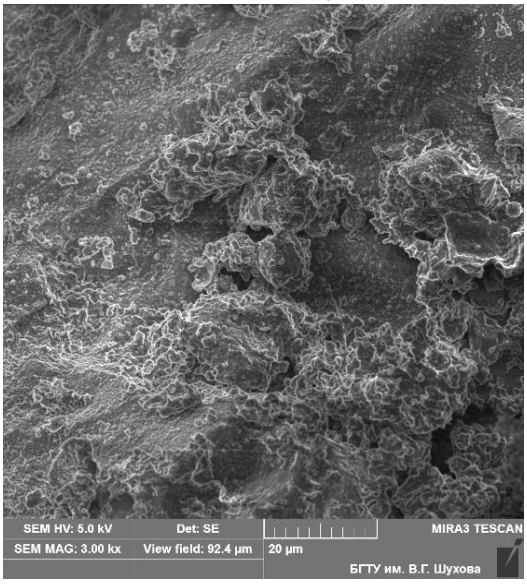


б

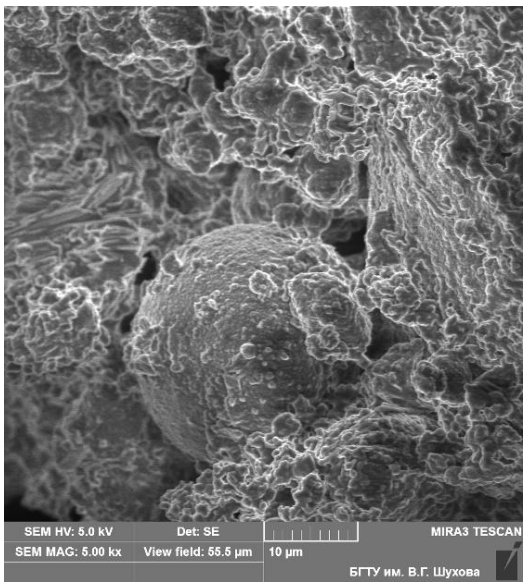


в

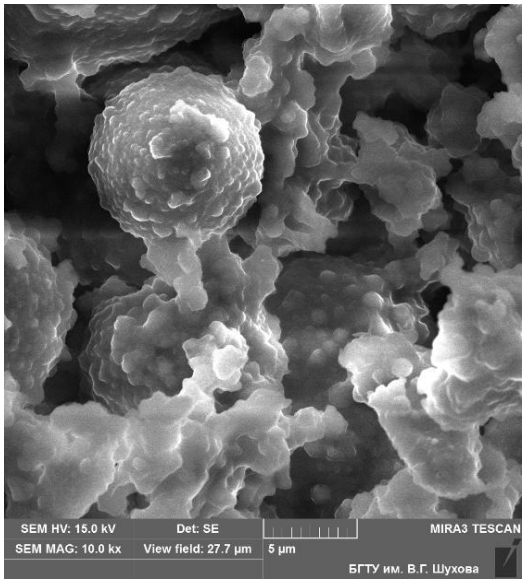
36 месяцев



г



д



е

Рисунок 6.5 – Динамика формирования микроструктуры геополимерного МЗБ на основе золы Новотроицкой ТЭС во времени

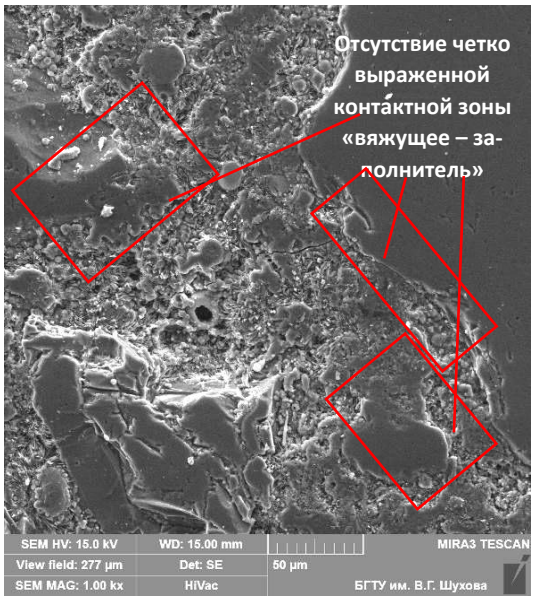
Для обеспечения возможности наблюдения более проявленных различий в механизмах реализации геополимерного синтеза в геополимер-песчаных системах разного компонентного состава, анализ микроструктуры на более поздних сроках твердения осуществлялся для двух заметно отличных друг от друга композитов: на основе наименее реакционно активной золы (Новотроицкой ТЭС, рисунок 6.5) и наиболее реакционно активной золы (Lethabo, рисунок 6.6).

Так, анализ микроструктуры геополимер-песчаных систем на более поздних сроках твердения позволяет отметить тенденцию постепенно увеличивающейся степени их монолитизации, а также формированию типичных для геополимеров цеолитных минеральных образований (в данном исследовании таковые фазы наблюдаются в более реакционно-активных системах, рисунок 6.6), заполняющих имеющееся поровое, межпоровое и межзерновое пространства (рисунок 6.6, в, д).

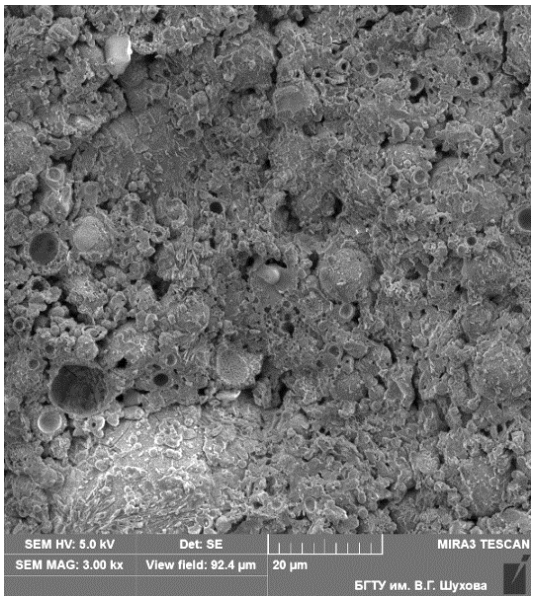
При этом, несмотря на общую тенденцию к увеличению степени полимеризации в исследуемых системах на более поздних сроках твердения отчетливо наблюдаются различия в размерах и морфологии сформировавшихся новообразований, а также в характере их распределения в массиве конгломерата, что, с высокой долей вероятности, вызвано различиями в структурном составе рентгеноаморфной фазы алюмосиликатного прекурсора, а также разной интенсивностью протекания процессов полимеризации в системе «вяжущее – заполнитель».

Возвращаясь к ранее описанной макроструктуре в наименее активной геополимер-песчаной системе (на основе золы Новотроицкой ТЭС), где было отмечено наличие значительной доли непрореагировавшей «расплавленной» щелочи на поверхности зерен заполнителя, то использование этого щелочного слоя в качестве подложки для пролонгированной реализации геополимеризационного синтеза с вовлечением непрореагировавших зольных частиц, а также зерен заполнителя может выступать вполне обоснованной предпосылкой геополимеризации на более поздних сроках твердения композита.

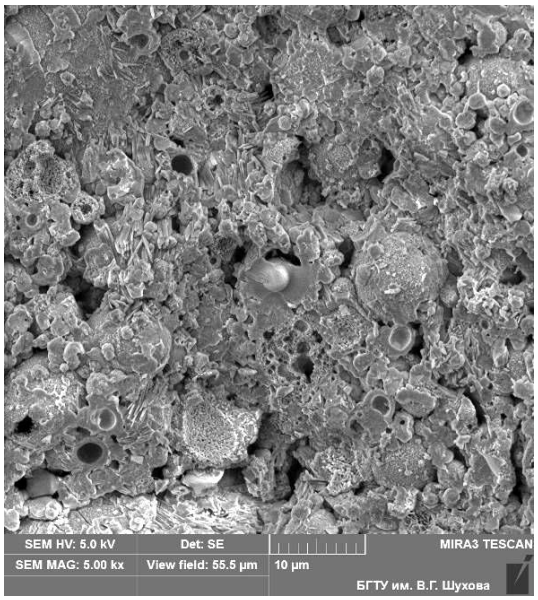
Так, в возрасте 10 месяцев микроструктура геополимерного МЗБ на основе золы Новотроицкой ТЭС может быть охарактеризована как более геополимеризованная (по сравнению с аналогом в возрасте 28 суток, рисунок 6.4, д, е), с более высокой концентрацией равномерно распределенных субстанций консолидированного алюмосиликатного геля (рисунок 6.5, е) на поверхности зерен заполнителя (рисунок 6.5, в, д).



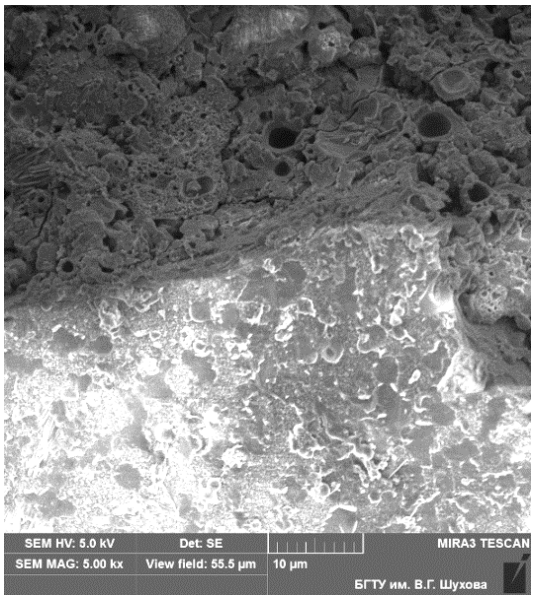
а



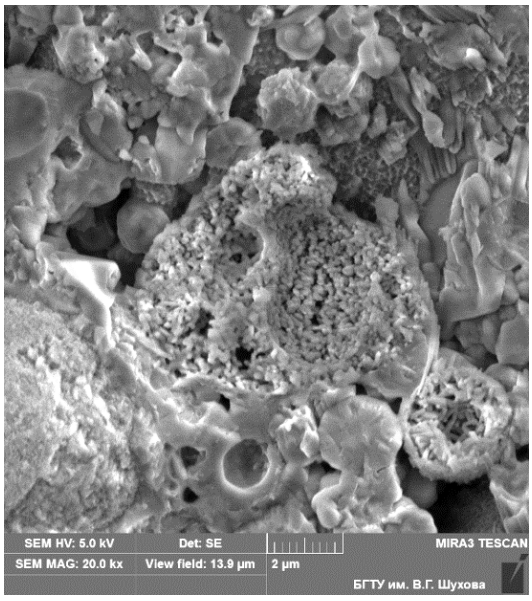
б



в



г



д

Рисунок 6.6 – Динамика формирования микроструктуры геополимерного МЗБ на основе золы Lethabo

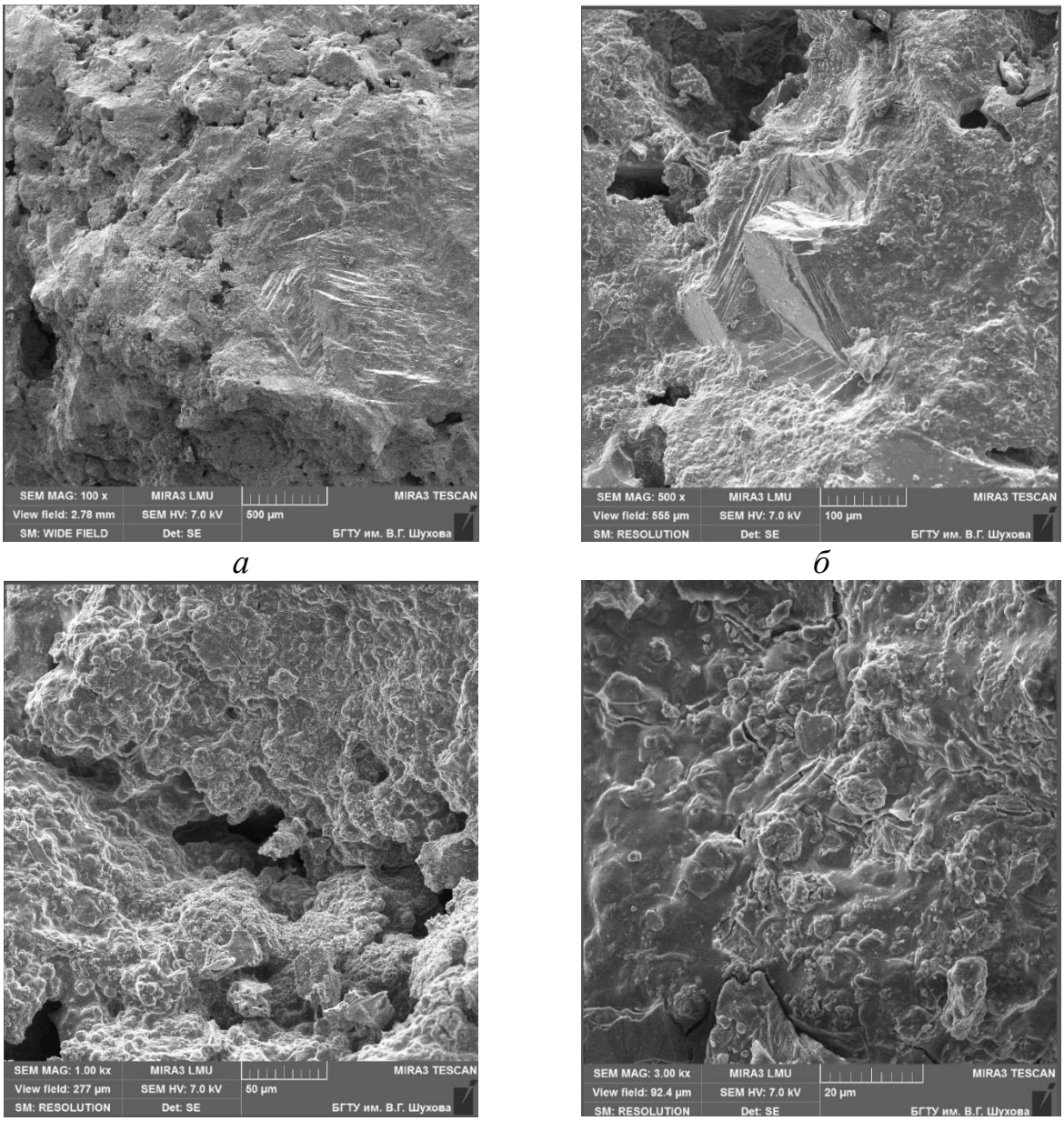
Описанные наблюдения подтверждают непрерывное протекание геополимеризационных процессов в бетонной системе на основе золы Новотроицкой ТЭС и формирование более прочной и устойчивой структуры геополимер-песчаного конгломерата, за счет «размывания» границ раздела фаз в контактной зоне.

В свою очередь, наиболее реакционно способная геополимер-песчаная система на золы-уноса Lethabo на более поздних сроках консолидации демонстрирует высокую степень монолитизации и уплотнения структуры как в матрице вяжущего, так и на границе раздела «вяжущее – заполнитель», в значительно большей степени проявленной, чем на ранних сроках твердения.

Таким образом, наблюдаемые монолитизация, цеолитизация и, как следствие, уплотнение и упрочнение геополимер-песчаной структуры во времени, не зависимо от реакционной способности алюмосиликатного компонента аморфной структуры (на примере зол-уноса), с высокой долей вероятности позволяет прогнозировать их долговечность.

6.2.2 Микроструктурные особенности мелкозернистого геополимерного бетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры

Микроструктурные особенности зоны контакта «перлитовое вяжущее – заполнитель» были изучены для геополимер-песчаных систем, продемонстрировавших наиболее высокие показатели прочности, т.е. активированные щелочью NaOH. При анализе структуры в зоне контакта между вяжущим веществом и кварцевым заполнителем в системе перлитового МЗБ (рисунок 6.7) было установлено отсутствие четкой границы между ними, а также отсутствие непрореагировавшей щелочи, несмотря на то, что реакционная активность перлита, как алюмосиликатного прекурсора, сопоставима с аналогичным показателем для наименее активной золы Новостроицкой ТЭС, где для геополимер-песчаного конгломерата на ее основе (рисунок 6.4, д, е) характерна значительная доля несвязанной щелочи в виде игольчатых кристаллов. Напротив, в данной системе наблюдается плавная переходная зона в виде аморфных новообразований. Эти результаты могут свидетельствовать о химической природе взаимодействия между кварцевым заполнителем и перлитовым геополимерным вяжущим в бетонном композите.



а *б*

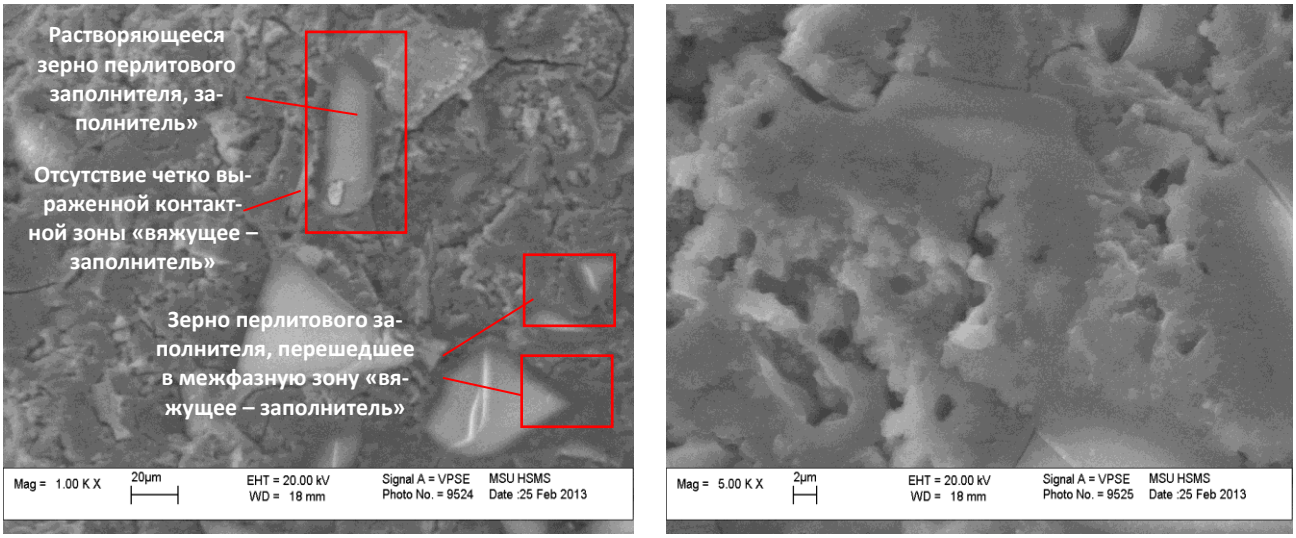
в *г*

Рисунок 6.7 – Характер зоны контакта
«перлитовое вяжущее – кварцевый заполнитель»

Однако, морфология аморфизованного вещества, покрывающая поверхность зерен кварцевого заполнителя позволяет гипотетически допускать присутствие непрореагировавшего щелочного расплава (как и в случае с системой на основе золы Новотроицкой ТЭС, рисунок 6.4, д, е)

В свою очередь, микроструктурный анализ геополимер-песчаной системы на основе перлитового заполнителя продемонстрировал более высокую степень аморфизации щелочеалюмосиликатной субстанции, а также бóльшую монолитизацию перлитового геополимерного клея с перлитовым заполнителем (рисунок 6.8). При

этом, для более мелких перлитовых зерен заполнителя наблюдается практически полное их растворение (рисунок 6.8, б) и более широкую зону перехода в субстанцию контактной зоны (рисунок 6.8, а). Также не наблюдается четкой границы раздела между зернами перлита и новообразованной аморфной субстанцией. Это указывает на то, что поверхность перлитовых зерен заполнителя выступает не только в качестве подложки для реализации геополимеризационных процессов (как в случае с кварцевым заполнителем), но также используется в качестве дополнительного алюмосиликатного прекурсора, что подтверждается данными по прочности (см. таблица 6.6).



а *б*

Рисунок 6.8 – Характер зоны контакта
«перлитовое вяжущее – перлитовый заполнитель»

Причем, важно отметить, что, если микроструктура контактной зоны «перлитовое вяжущее – кварцевый заполнитель» (рисунок 6.7, в, г) по морфологическому рельефу и структурной плотности в некоторой степени идентична микроструктурному пейзажу межфазной зоны геополимер-песчаной системы на основе золы Новотроицкой ТЭС (рисунок 6.4, д, е), которая по своей реакционной способности схожа с перлитом, то микроструктура контактной зоны «перлитовое вяжущее – перлитовый заполнитель» по своей морфологии и высокой плотности близка к геополимер-песчаной системы на основе наиболее реакционно активной золы Lethabo, причем, на более поздних сроках твердения (рисунок 6.6, а).

Таким образом, результаты анализа микроструктуры подтверждают реализацию химического механизма взаимодействия компонентов геополимер-песчаной

системы в зоне контакта «перлитовое вяжущее – заполнитель» (справедливо для обоих типов используемых заполнителей), где перлитовый геополимерный «клей» интегрируется с заполнителем через новообразованные аморфные формирования, обеспечивая структурирование высокоплотной и прочной матрицы, для которой, также, как и для геополимер-песчаных структур на основе алюмосиликатов аморфной структуры, можно прогнозировать характеристики долговечности.

Кроме того, изучение зоны контакта между перлитовым вяжущим и перлитовым заполнителем подтвердило ранее выдвинутую гипотезу (см. глава 6.1) об их более активном химическом взаимодействии и, как следствие, более сильном адгезионном сцеплении (по сравнению с кварцевым заполнителем), ассоциированным химическим сродством реагирующих между собой составляющих бетонного конгломерата.

6.3 Влияние вида геополимерного вяжущего на коррозионную стойкость МЗБ на его основе

В главах 4.7 и 5.4.2 были проведены исследования, направленные на изучение особенностей поведения геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатов различной структуры (аморфной и скрытокристаллической) в условиях биологической (органической) среды, т.е, исследования, ориентированные на установление стойкости геополимерных систем к биокоррозии или их характера влияния: негативного или позитивного, на природную флору и фауну. Однако, в реальных условиях эксплуатации геополимерных композитов, коррозионную опасность также могут представлять и неорганические (минеральные) среды. В этом контексте, на данном этапе исследований было изучено поведение геополимерных композитов (МЗБ) в минеральных средах, которые, классически, принято считать агрессивными, с точки зрения возможной химической коррозии, для традиционных минеральных строительных материалов. К таковым могут быть отнесены среды сильных кислот, например, серная (H_2SO_4), азотная (HNO_3) и др.

Таким образом, научно-экспериментальные сведения, полученные в рамках данного исследования о поведении в условиях агрессивных минеральных сред геополимерных композитов в виде мелкозернистого бетона, как наиболее распростра-

нённого продукта в строительной отрасли, позволят пролить свет на новые перспективы и области применения материалов класса геополимеров.

Опираясь на требования существующей нормативной документации: ГОСТ 58895-2020 и ГОСТ Р 58896-2020 [444, 445], позволяющей определить для исследуемых составов геополимерных МЗБ их химическую (коррозионную) стойкость, в качестве агрессивной среды был выбран 3-%-й раствор серной (H_2SO_4) кислоты.

В качестве экспериментальных образцов были подготовлены призмы размером 4×4×16 см из наиболее оптимальных (с точки зрения комбинации эксплуатационных параметров) геополимер-песчаных композитов, компонентные составы которых отражены в таблицах 6.2 и 6.6 (см. глава 6.1). При этом, следует отметить, что несмотря на более высокие эксплуатационные показатели для перлитового МЗБ на основе перлитового заполнителя, в рамках данного эксперимента был использован аналог на основе кварцевого заполнителя, с целью обеспечения идентичности с остальными исследуемыми составами.

Твердение экспериментальных образцов-балочек осуществлялось по ранее подобранным температурно-влажностным режимам, их испытание производилось в 28-суточной возрасте.

В качестве контрольного образца, как базового представителя бетонно-строительной отрасли, применялся цементно-песчаный раствор (1:3), на основе портландцемента марки ЦЕМ0 42,5 Н.

Началом испытания в данном исследовании принято считать погружение экспериментальных образцов в выбранную агрессивную среду с последующей их выдержкой в течение 30, 60 и 90 суток. Перед погружением образцы были взвешены. Кроме того, для каждой серии экспериментальных образцов были определены показатели прочности на сжатие. В последующем, динамика изменения прочностных характеристик и массы балочек контролировалась через каждые 30 суток. Таким образом, в качестве контролируемых параметров в эксперименте выступали: изменение предела прочности при сжатии (МПа) и изменение массы образцов (г). Внешний вид наиболее представительных образцов МЗБ на основе зол-уноса: Новотроицкой ТЭС и Lethabo (как наименее и наиболее реакционно активных систем, соответственно), а также образцов из перлитового МЗБ и контрольного цементно-

песчаного раствора после испытания в агрессивной среде в течение 90 суток, отображен на рисунке 6.9.

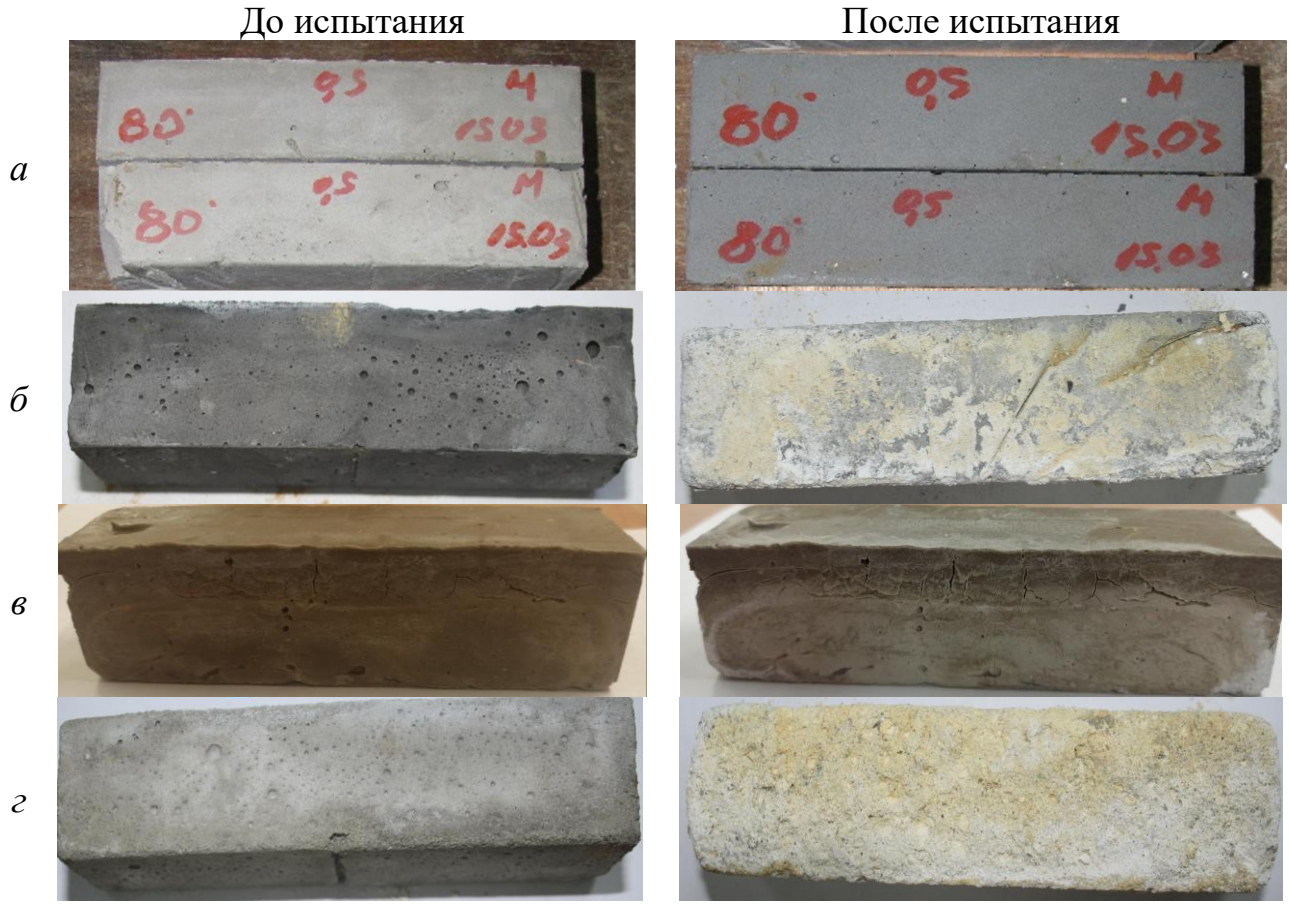


Рисунок 6.9. – Внешний вид образцов МЗБ до и после выдержки в течение 90 суток под действием H_2SO_4 (3-% раствор), на основе: а – золы Lethabo; б – золы Новотроицкой ТЭС; в – перлита; г – портландцемента

Визуальная оценка экспериментальных образцов после выдержки в среде 3-%-ного раствора H_2SO_4 в течение 90 суток демонстрирует различия призм геополимерных МЗБ с разным компонентным составом следующего характера: поверхность балочек на основе наиболее активного алюмосиликата – золы-уноса Lethabo, отсутствуют какие-либо поверхностные повреждения.

Внешне, образцы этого состава идентичны между собой (рисунок 6.9, а). В свою очередь, образцы на основе наименее активной золы Новотроицкой ТЭС (рисунок 6.9, б) и на основе перлита (рисунок 6.9, в), в целом, сохраняют целостность своих геометрических параметров, но на поверхности отчетливо выражено присутствие белого налета, который, с бóльшей долей вероятности, является продуктом

высолообразования несвязанного щелочного активатора, что инициировано воздействием внешней агрессивной среды. Таким образом, геополимерные составы МЗБ в условиях агрессивного воздействия сохраняют свои геометрические параметры, что нетипично для цементно-песчаного раствора, для которого отчетливо прослеживаются значительные повреждения поверхности и нарушение геометрии образца (рисунок 6.9, г).

В свою очередь, анализ динамики показателей прочности (рисунок 6.10, а) в течение воздействия агрессивной минеральной среды на экспериментальные образцы мелкозернистых бетонов показал постепенное снижение предела прочности при сжатии от 6,4 % до 15,1 %, для наиболее реакционно активной системы на основе золы Lethabo и наименее реакционно активной золы Новотроицкой ТЭС, соответственно (таблица 6.8).

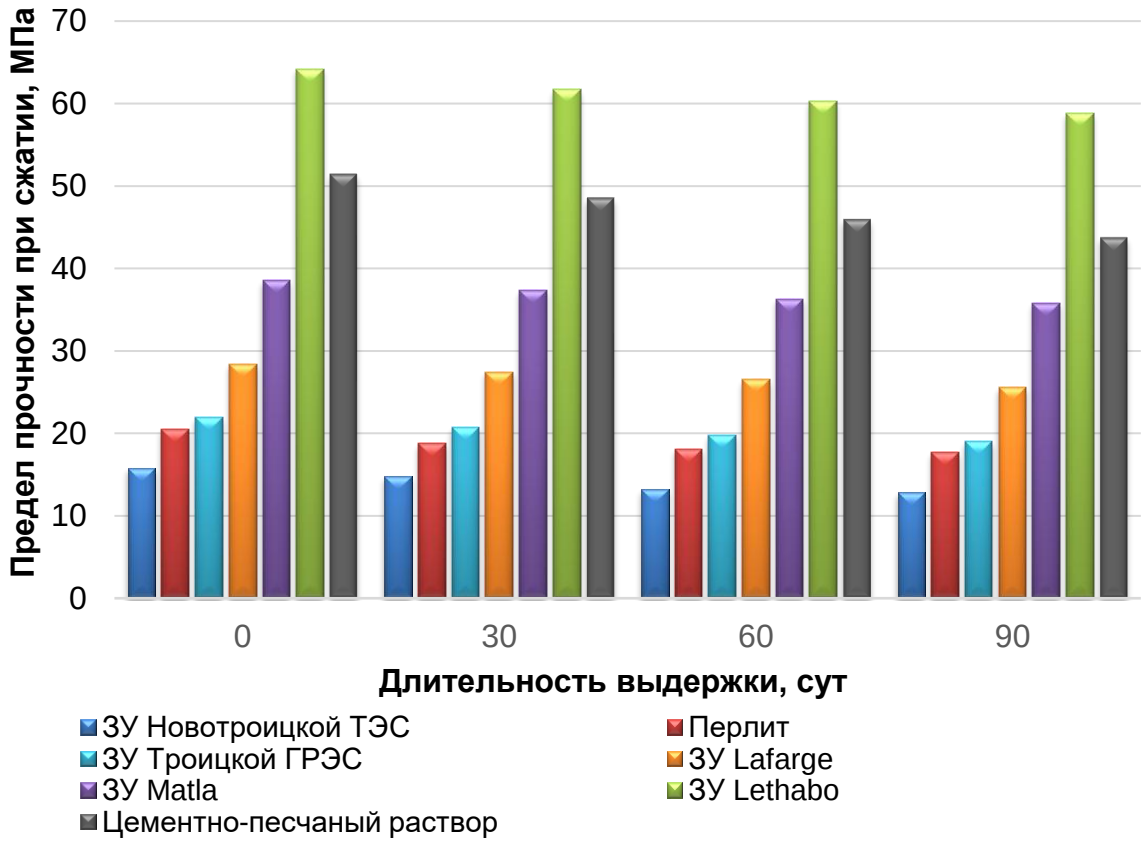
При этом, любопытно отметить, что несмотря на менее выгодную (для геополимерного синтеза) скрытокристаллическую структуру перлита по сравнению с аморфной – у золы Новотроицкой ТЭС, при сопоставимых исходных прочностных показателях МЗБ на их основе, перлитовый образец демонстрирует меньшую деградацию прочности (13,8 %).

В соответствии с ГОСТ Р 58896–2020, для исследуемых составов геополимерных МЗБ после 90-суточной выдержки в агрессивной сульфатной среде, могут быть присвоены классы по прочности от В7.5 до В45.

Кроме того, проводя сравнительную оценку в динамике изменения прочностного показателя для исследуемых геополимер-песчаных систем разного состава, прослеживается отчетливая прямопропорциональная зависимость между реакционной способностью алюмосиликатного компонента и долей снижения прочности композита на его основе (таблица 6.8).

В свою очередь, динамика изменения массы экспериментальных образцов разного состава неоднозначна и демонстрирует разный характер поведения. Так, для систем на основе наименее реакционно активных алюмосиликатов: перлита и золы-уноса Новотроицкой ТЭС, наблюдается закономерное снижение массы образцов с увеличением продолжительности выдержки в агрессивной среде, причем, с постепенным снижением градиента потери массы на более поздних сроках эксперимента (рисунок 6.10, б, таблица 6.8).

а



б

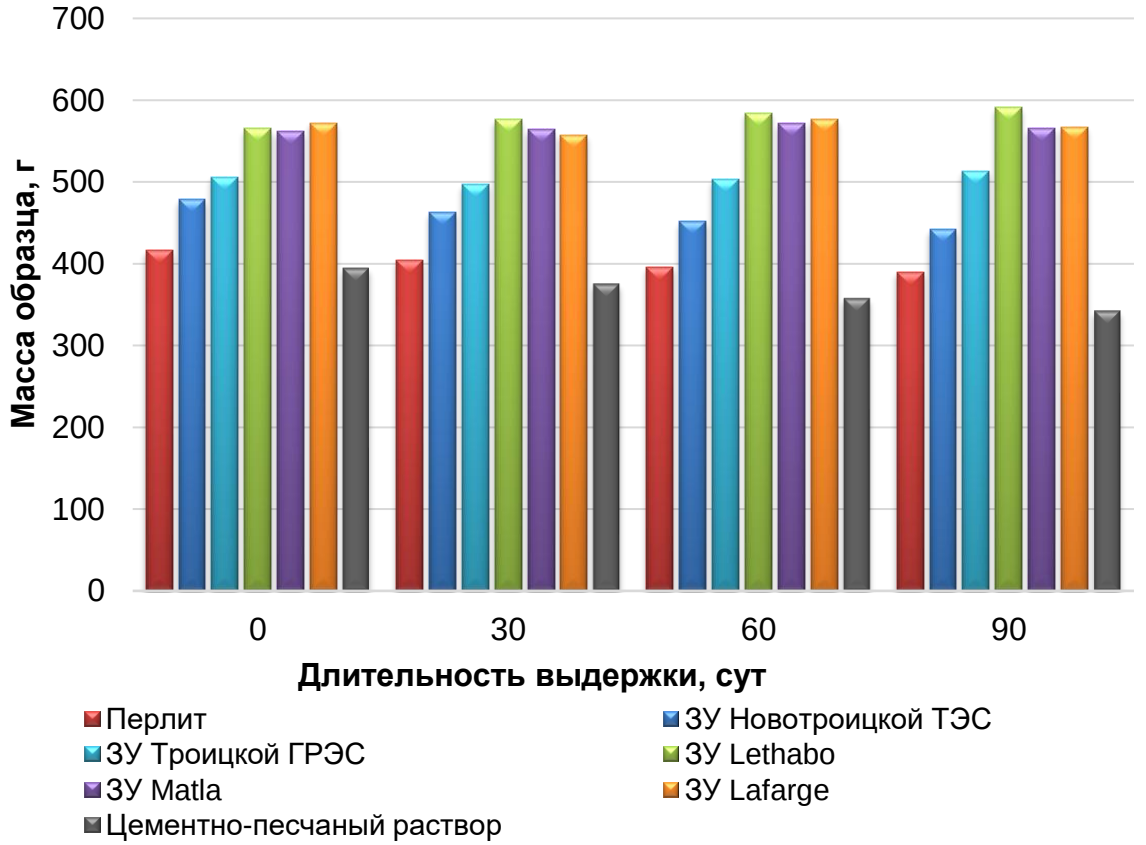


Рисунок 6.10 – Кинетика изменения параметров образцов геополимерных МЗБ разного состава в среде 3-% раствора H_2SO_4:

а – предела прочности при сжатии, МПа; б – массы образца, г

Таблица 6.8 – Индикаторы коррозионной стойкости в кислой среде (3-% раствор H_2SO_4) геополимерных МЗБ в зависимости от состава

Геополимерное МЗБ на основе	Потеря предела прочности при сжатии, %			Градиент потери массы, %			∑
	30 сут	60 сут	90 сут	30 сут	60 сут	90 сут	
Перлита	8,6	11,9	13,8	2,7	2,1	1,6	**6,3**
ЗУ Новотроицкой ТЭС	7,7	11,4	15,1	3,3	2,2	2,4	**7,9**
ЗУ Lafarge	3,3	6,5	9,6	2,8	–3,5	1,4	**0,7**
ЗУ Троицкой ГРЭС	5,7	9,9	13,2	1,6	–1,2	–2,2	**–1,8**
ЗУ Matla	2,9	5	6,4	–0,5	–1,2	1	**–0,7**
ЗУ Lethabo	3,1	5,7	8	–2	–1,4	–1	**–4,4**
Цементно-песчаный р-р	5,8	11,1	15,8	5	4,8	4,2	**14**

Для систем на основе алюмосиликатов со средней реакционной способностью: зол-уноса Lafarge и Троицкой ГРЭС, а также на основе золы-уноса Matla, имеют место периоды как снижения, так и увеличения массы образцов, но, в целом, модуль изменения массы для этих образцов ниже, чем у двух выше описанных аналогов.

Геополимер-песчаная система на основе наиболее реакционно активной золы Lethabo демонстрирует устойчивую динамику увеличения массы образцов во времени.

При этом, несмотря на различия в характере, показатели изменения масс образцов в модульном значении не превышают 6,5%, в то время как снижение массы образца цементно-песчаного раствора в агрессивной сульфатной среде достигает 14 % в возрасте 90 суток испытания, т.е., более чем в 2 раза выше по сравнению с геополимерными аналогами.

Следующим этапом исследования было определение коэффициента химической стойкости экспериментальных образцов.

В рамках данного эксперимента коэффициент химической стойкости $K_{х.с.}$ был рассчитан как изменение прочности образцов на сжатие после 90-суточной выдержки в сульфатной среде по отношению к показателю прочности до испытания, в соответствии с формулой (6.1):

$$K_{x.c.} = \frac{R_2}{R_1}, \qquad (6.1)$$

где R_2 – предел прочности при сжатии до выдержки в сульфатной среде, МПа;
R_2 – предел прочности при сжатии после выдержки в сульфатной среде, МПа.

Анализируя данные параметра $K_{x.c.}$ (таблица 6.9), следует отметить, что минимальными показателями химической стойкости отличается МЗБ на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС ($K_{x.c.}$ = 0,84), несмотря на демонстрацию внешней геометрической целостности (рисунок 6.9, а). Более высокие и сопоставимые между собой показатели $K_{x.c.}$ демонстрируют образцы МЗБ на основе перлита, золы-уноса Троицкой ГРЭС и портландцемента: 0,86, 0,86 и 0,85, соответственно. Наиболее высокой химической стойкостью в исследуемый срез времени выдержки в агрессивной сульфатной среде характеризуются геополимер-песчаные системы на основе зол Lafarge, Matla и Lethabo, с показателями $K_{x.c.}$ 0,9, 0,93 и 0,92, соответственно.

Таблица 6.9 – Показатели параметра $K_{x.c.}$ для геополимерных МЗБ в зависимости от состава

МЗБ на основе*	1	2	3	4	5	6	7
$K_{x.c}$	0,86	0,84	0,9	0,86	0,93	0,92	0,85

**1 – перлита; 2 – ЗУ Новотроицкой ТЭС; 3 – ЗУ Lafarge; 4 – ЗУ Троицкой ГРЭС; 5 – ЗУ Matla; 6 – ЗУ Lethabo; 7 – Цементно-песчаный раствор*

Таким образом, разработанные составы мелкозернистых геополимербетонов в зависимости от компонентного состава демонстрируют широкий разброс в показателях химической стойкости в условиях воздействия агрессивной минеральной сульфатной среды (или устойчивости к сульфатной коррозии), которые находятся в прямой зависимости от реакционной способности алюмосиликатных прекурсоров.

6.4 Выводы к главе 6

1. Разработаны составы геополимерного мелкозернистого бетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры (на примере зол-уноса ТЭС) с показателями средней плотности 1940–2100 кг/м^3, марками по прочности М75–М600, марками по морозостойкости F25–F50 и коэффициентами теплопроводности 0,19–0,69 Вт/м·°С.

2. Разработаны составы геополимерного мелкозернистого бетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры (на примере перлита) и на заполнителях разной природы с показателями средней плотности 2140–2300 кг/м^3, марками по прочности М50–М300, марками по морозостойкости F25–F100 и коэффициентами теплопроводности 0,3–0,71 Вт/м·°С.

3. Выявлена взаимосвязь между реакционной способностью алюмосиликатного прекурсора аморфной структуры (на примере зол-уноса) и механизмом формирования межфазной структуры геополимербетонных композитов, заключающаяся в следующем: по мере снижения реакционной способности золы, характер формирования зоны контакта «геополимерное вяжущее – заполнитель» меняется, постепенно переходя от превалирующей монолитной межфазной зоны, сформированной в результате химического взаимодействия между элементами вяжущего и кварцевого зерна заполнителя до четко выделенной границы раздела, где составляющие геополимерного композита имеют преимущественно механическую природу взаимодействия и практически отсутствуют признаки геополимеризационных процессов на границе раздела фаз.

4. Установлена химическая природа взаимодействия компонентов геополимер-песчаной системы в зоне контакта «перлитовое вяжущее – заполнитель», где перлитовый геополимерный «клей» интегрируется с заполнителем через новообразованные аморфные формирования, обеспечивая структурирование высокоплотной и прочной матрицы.

4 Выявлено более активное химическое взаимодействие в зоне контакта между перлитовым вяжущим и перлитовым заполнителем и, как следствие, более сильное адгезионное сцепление между компонентами (по сравнению с кварцевым заполнителем), что ассоциировано с химическим сродством реагирующих между собой составляющих перлитового геополимербетонного конгломерата.

5. Экспериментально доказано, что разработанные составы мелкозернистых геополимербетонов в зависимости от компонентного состава демонстрируют широкий разброс в показателях химической стойкости в условиях воздействия агрессивной минеральной сульфатной среды, которые находятся в прямой зависимости от реакционной способности алюмосиликатных прекурсоров.

7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

С целью оценки эффективности практического применения геополимерных вяжущих в строительной отрасли в главе 6 настоящей диссертационной работы была изучена возможность производства мелкозернистого бетона на основе геополимерных вяжущих, с использованием алюмосиликатного сырья аморфной структуры – на примере зол-уноса (глава 6.1.1) и скрытокристаллической структуры – на примере перлита (глава 6.1.2). Однако, опыт зарубежных ученых [218, 221, 446–449] также демонстрирует перспективность применения геополимерных вяжущих систем при получении ячеистобетонных композитов. В то же время аналогичные исследования на территории РФ, с учетом специфики состава местных сырьевых ресурсов, до настоящего времени не проводились либо недоступны широкой общественности. Поэтому на данном этапе работы были изучены технологические особенности и возможность получения пенобетонов неавтоклавного твердения, на основе разработанных в главах 4 и 5 составов немодифицированного и модифицированного геополимерного вяжущего из золы-уноса Новотроицкой ТЭС и перлита Мухор-Талинского месторождения.

7.1 Влияние щелочного компонента геополимерного вяжущего на структурные особенности порообразующих систем

Как правило, одним из основных технологических этапов производства пенобетонных композитов, с превалирующей долей ответственных за качество конечного ячеистого продукта, является формирование поровой структуры, которая, в свою очередь, определяется качеством структуры пены и ее устойчивостью к воздействию внешних технологических факторов, а также особенностями сырьевых компонентов ячеистобетонной смеси.

В этой связи, при изучении особенностей ячеистых смесей, в частности, пенобетонных геополимерных систем, в дополнение к уже отмеченным параметрам, отраженным в главах 4 и 5 для вяжущих составов, необходимо учитывать характеристики пены, определяемой следующими базовыми параметрами:

– природой пенообразующего агента;

– типом рабочей среды для получения пены.

При этом, важно упомянуть, что отличительной особенностью твердения геополимерных вяжущих является высокощелочная среда. Она остается неизменной продолжительное время в течение периода твердения геополимера. Поэтому изучение влияния высокого pH-показателя в системах геополимерных вяжущих на свойства пен и, как следствие, ячеистого геополимерного каркаса является весьма актуальной с точки зрения эффективности синтеза пористых геополимерных композитов. Однако, вопрос высокой щелочности для ячеистых геополимеров остается не до конца изученным и требует более глубокого понимания.

В этой связи, на данном этапе исследования было изучено влияние pH-показателя реакционной (рабочей) среды на формирование пены с использованием пенообразователей различной природы; проанализированы особенности вариации параметров пены: стойкости и кратности, в зависимости от природы и концентрации пенообразователя в составе пеномассы[1].

В качестве порообразующих добавок были выбраны два типа пенообразователей: синтетический (Морпен, производитель ООО «ЗМС») и белковый (Biofoam, производитель ООО «БиоФомм») (таблица 7.1).

В качестве рабочей среды при приготовлении пены для ячеистых геополимерных суспензий использовались: водопроводная вода и водный раствора щелочи. Натр едкий NaOH был взят, как щелочной компонент, проявляющий более высокую активирующую способность по отношению к рассматриваемым в диссертации низкокальциевым алюмосиликатам аморфной и кристаллической структур.

Основные характеристики пены определялись с использованием стандартных методик согласно ГОСТР 50588-2012 [450]. В качестве индикатора устойчивости пены была принята длительность выделения 50 % жидкой фазы из пены.

В рамках эксперимента были получены растворы с различной концентрацией

[1]Экспериментальные результаты данного исследования отражены в работе: *Кожухова, Н.И.* pH-показатель среды как фактор формирования поровой структуры пен / Н.И. Кожухова, Д.Н. Данакин, М.И. Кожухова, Н.И. Алфимова, А.А. Чепурных // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 8. – С. 101–108. DOI: 10.12737/article_5b6d586ca043d4.17885788.

пенообразующих агентов. Щелочной раствор для приготовления пены использовали с концентрацией 9 %, что соответствует средней концентрации щелочного компонента, использованной в рационально подобранных составах геополимерного вяжущего с оптимальными параметрами.

Таблица 7.1 – Эксплуатационные характеристики используемых пенообразователей

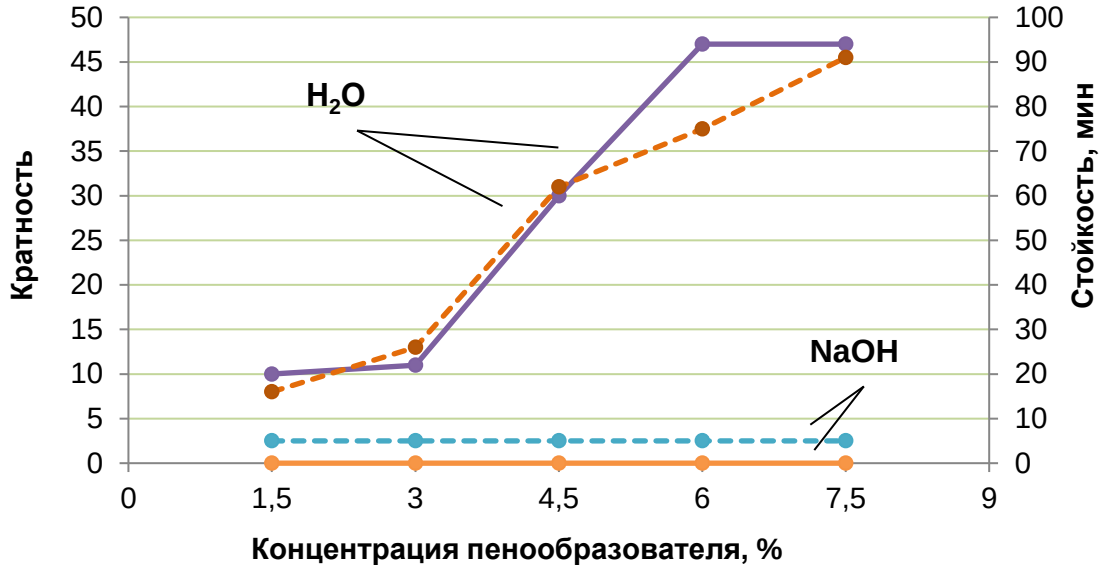
№ п/п	Параметр	Пенообразователь	
		Морпен (согласно ТУ 2481-008-22299560-02451)	Biofoam (согласно ТУ 2481-001-0177019999-2012452)
1	Внешний вид	Однородная коричневая прозрачная жидкость	Однородная темно-коричневая прозрачная жидкость
4	Температура застывания, °С	не выше –10	не выше –15
5	Водородный показатель, pH	7,0–10,0	6,0–7,5
6	Кратность пены, не менее	20	20–25
7	Стойкость, мин	90	90

Далее, на основе используемых экспериментальных сред (воды и щелочного раствора) и пенообразователей разной природы были получены пены, для которых были определены показания кратности и стойкости (рисунок 7.1). Для проведения исследования были приготовлены пены с разной концентрацией пенообразователя: от 1,5 до 7,5 %.

Результаты эксперимента показали, что получение пены на основе пенообразователя Морпен кардинально зависят от особенностей рабочей среды, в которой она формируется (рисунок 7.1, а). Так, пена, образующаяся в среде, близкой к нейтральной (pH= 6–7), которая типична для водопроводной воды, обладает средними показателями кратности (более 45) и стойкости – до 90 мин (рисунок 7.1, а). Причем, показатели кратности и стойкости возрастают практически пропорционально увеличению концентрации пенообразователя в составе пены в рассматриваемом диапазоне концентраций (от 1,5 до 7,5 %). В то же время, в высокощелочной среде (щелочной раствор NaOH), пена обеспечивает нулевые показатели по стойкости и минимальные значения кратности (≈ 1), т.е. пена совсем не взбивается

вне зависимости от содержания пенообразующего агента (рисунки 7.1, а; 7.2, а).

а



б

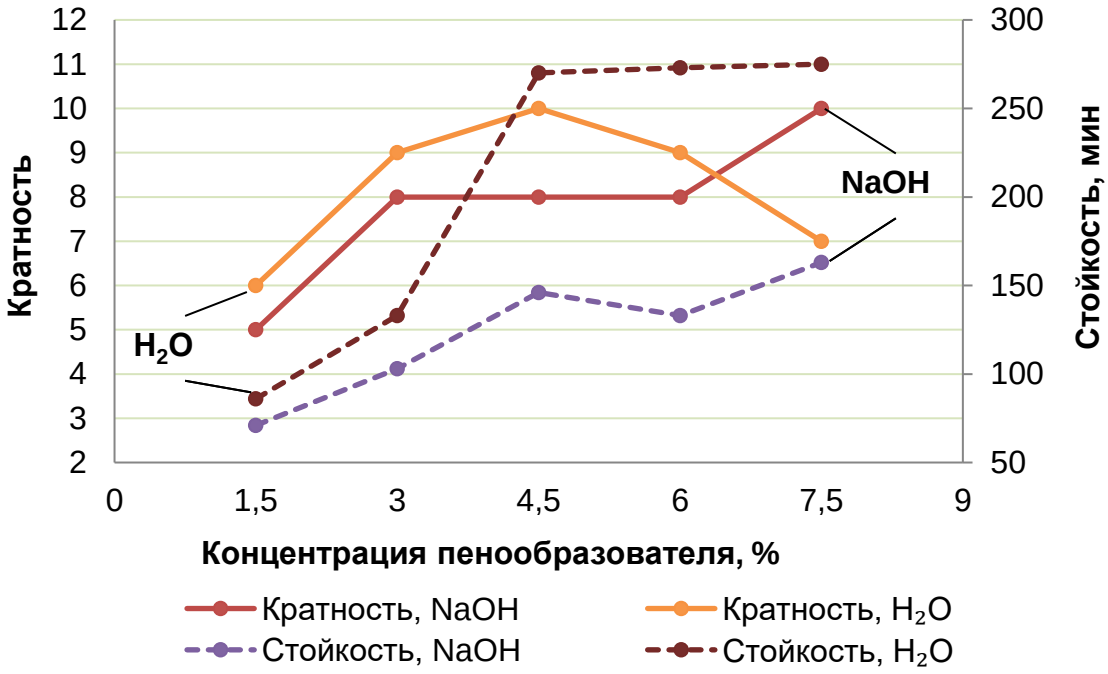


Рисунок 7.1 – Зависимость стойкости и кратности пены от типа и концентрации пенообразователя, а также щелочности рабочей среды: а – Морпен; б – Biofoam

Несколько иные результаты наблюдаются для пенообразующего агента белковой природы – Biofoam (рисунок 7.1, б, рисунок 7.2, б). Данный пенообразователь обеспечивает формирование пены с менее высокими показателями кратности в нейтральной среде, но более высокими параметрами – в щелочной среде. Так, для

обоих сред максимальные показатели кратности достигают 10. В то же время значения стойкости для белкового пенообразователя более чем в 2 раза превышают этот показатель для синтетического аналога и варьируются в пределах 170–260 мин в зависимости от типа рабочей среды (рисунок 7.1, б).

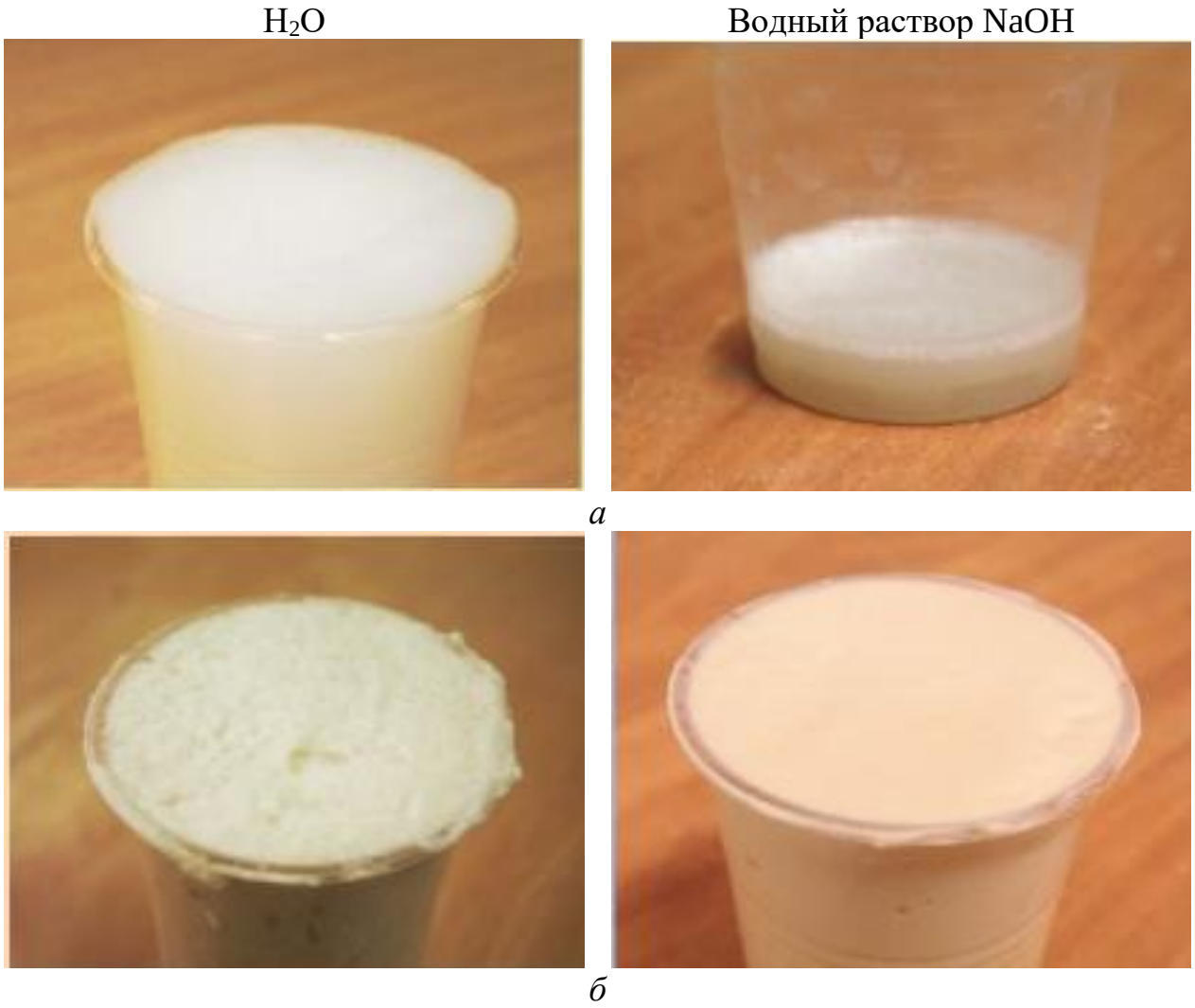


Рисунок 7.2 – Внешний вид пен в зависимости от вида рабочей среды и природы пенообразующего агента:
а – синтетический – Морпен; б – белковый – Biofoam

Причем, поведение кривых кратности и стойкости в обеих средах при увеличении концентрации белкового пенообразователя демонстрируют сопоставимый между собой характер. Однако, следует отметить, что на основе порообразователя Biofoam имеют место несколько более высокие значения стойкости и кратности пен, получаемых в нейтральной среде по сравнению с их аналогами в высокощелочной среде.

Оценивая влияние щелочности рабочей среды на концентрацию пенообразователя в случае с белковым пенообразователем Biofoam, необходимо отметить, что увеличение pH среды способствует сдвигу оптимальной дозировки пенообразователя в область бóльших показателей, с точки зрения обеспечения равных значений кратности и стойкости пены (рисунок 7.1, б).

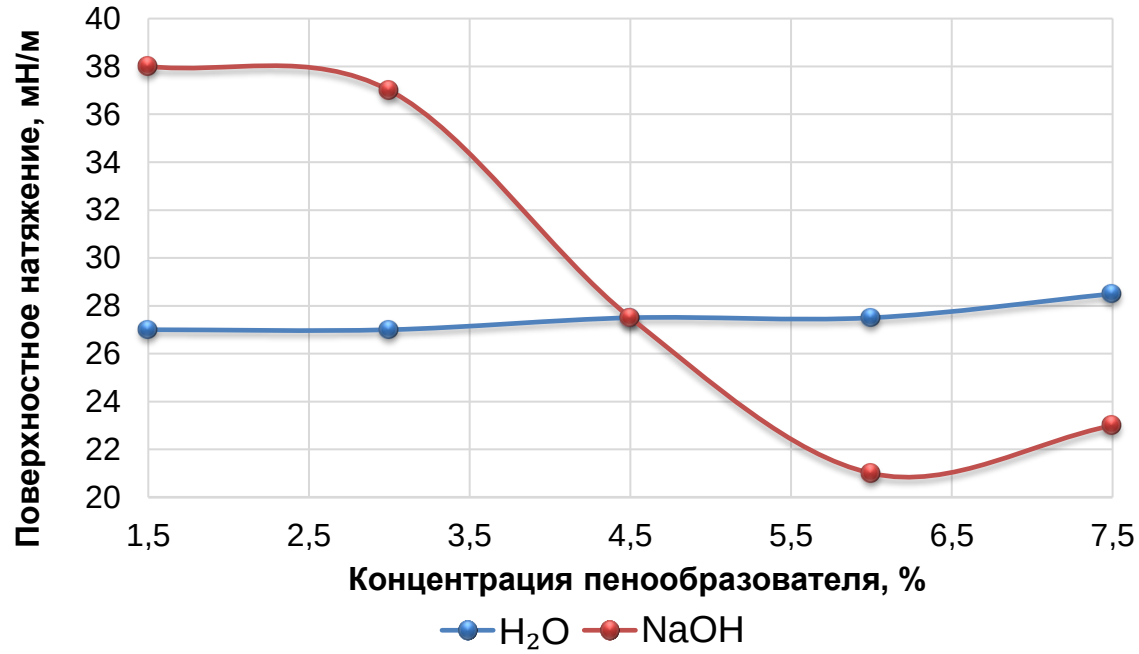
Вместе с тем, увеличение дозировки белкового пенообразователя выше 4,5 % в щелочной среде не приводит к дальнейшему увеличению кратности и стойкости пены, выполаживая соответствующие кривые на графике (рисунок 7.1, б), что может быть объяснено достижением системой эффекта ККМ (критическая концентрация мицелообразования). Т.е. минимальная концентрация пенообразователя в растворе обеспечивает полное насыщение этим веществом в пене на границе раздела фаз. Вследствие этого пенообразователь переходит из начального молекулярного состояния в мицеллярное. При этом, если концентрация пенообразователя меньше ККМ, в растворах пенообразователи существуют в состоянии отдельных молекул. При этом взаимосвязь любого свойства раствора характеризуется, в бóльшей степени, концентрацией молекул. При формировании мицелл в растворе его свойства претерпевают существенное изменение в связи с быстрым ростом размера растворенных частиц.

В рамках данного исследования параметр ККМ был определен на основе данных поверхностного натяжения растворов белкового пенообразователя Biofoam и синтетического Морпен с различной их дозировкой в рабочей среде (рисунок 7.3). Значения поверхностного натяжения для растворов пенобразователей были измерены на приборе KRUSSDSA30 (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова).

Результаты измерения поверхностного натяжения показали, что достижение эффекта ККМ для Biofoam в условиях нейтральной (водной) среды происходит при концентрации пенообразующего агента от 4–4,5 % (область выполаживания кривых), тогда как в рабочей среде на основе раствора NaOH это значение соответствует 3 % (рисунок 7.3, б). Этот факт подтверждает данные о кратности исследуемых пен (рисунок 7.1, б). Для Морпен эффект ККМ достигается при концентрации пенообразователя от 6 % (рисунок 7.3, а), что также соответствует данным по кратности пены на синтетическом ПАВ (рисунок 7.1, а).

Согласно анализу ранее проведенных исследований [451–453], было выявлено, что одним из критических факторов формирования пены в той или иной рабочей среде может выступать стерический эффект (влияние пространственного объёма молекулы на ход химической реакции), который является следствием разницы pH между пенообразующим агентом и рабочей средой. Согласно данной теории, основным условием получения эффективной пены является обеспечение минимальной разницы pH.

а



б

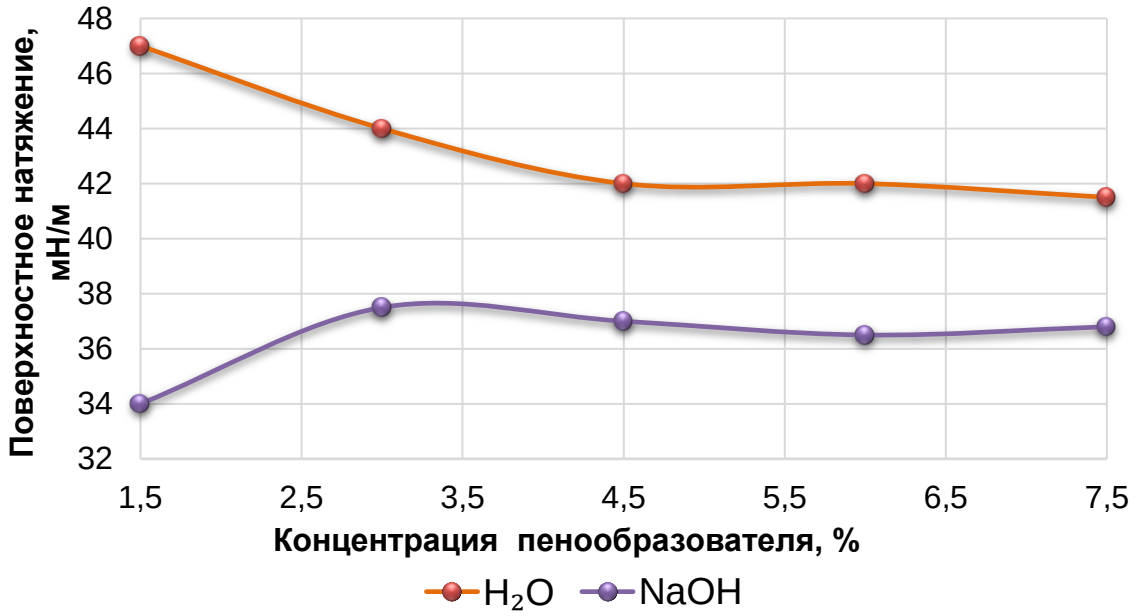


Рисунок 7.3 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации пенообразователя в воде и растворе NaOH: а – для Морпен; б – для Biofoam

Согласно анализу ранее проведенных исследований [451–453], было выявлено, что одним из критических факторов формирования пены в той или иной рабочей среде может выступать стерический эффект, который является следствием разницы pH между пенообразующим агентом и рабочей средой. Согласно данной теории, основным условием получения эффективной пены является обеспечение минимальной разницы pH-показателей.

В связи с этим, для подтверждения/опровержения этого предположения (гипотезы), в рамках исследования были измерены значения pH экспериментальных растворов с разной концентрацией пенообразователей (таблица 7.2). pH пенообразователей и рабочих сред определяли с помощью pH-метра OYSTER-16, Extech Instruments, США (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова).

Для проведения этого эксперимента в качестве контрольной среды использовалась дистиллированная вода.

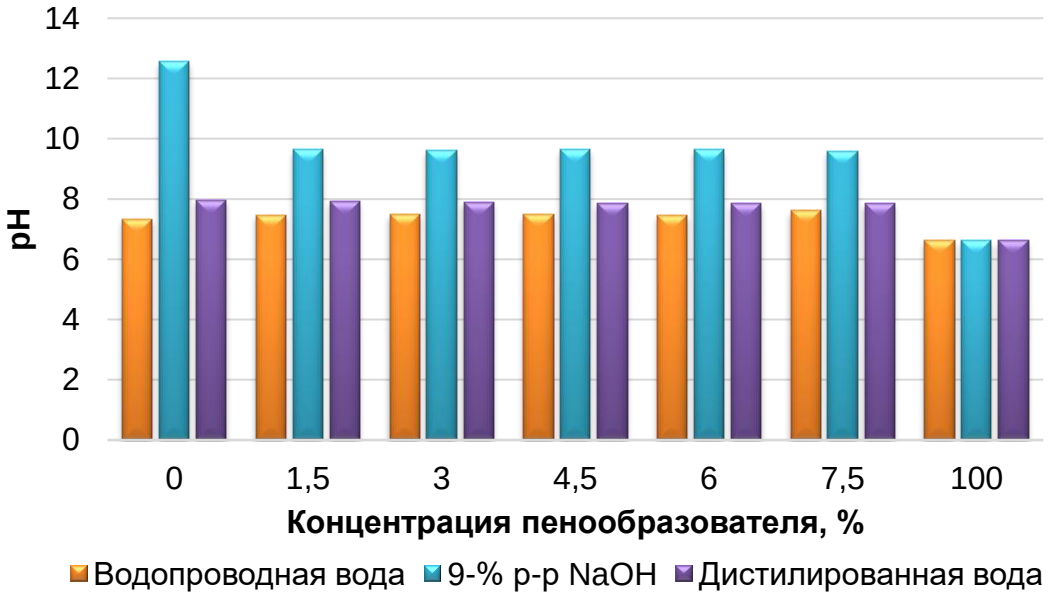
Таблица 7.2 – Значения pH растворов пенообразующих агентов

Наименование пенообразователя	Значения pH среды						
	При концентрации пенообразователя, %						
	0	1,5	3	4,5	6	7,5	100
Рабочая среда: **водопроводная вода**							
Морпен	7,34	7,47	7,48	7,48	7,47	7,63	6,63
Biofoam	7,34	7,23	7,20	7,23	7,23	7,21	6,78
Рабочая среда: **9-% р-р NaOH**							
Морпен	12,56	9,64	9,61	9,65	9,65	9,60	6,63
Biofoam	12,56	9,72	9,72	9,73	9,72	9,71	6,78
Рабочая среда: **дистиллированная вода**							
Морпен	7,97	7,93	7,91	7,86	7,84	7,84	6,63
Biofoam	7,97	7,24	7,26	7,24	7,22	7,23	6,78

Результаты проведенного эксперимента (таблица 7.2, рисунок 7.4) показали, что значения pH водопроводной и дистиллированной воды соразмерны и близки к нейтральным (pH=7,34 и 7,97, соответственно). Тем не менее, дистиллированная

вода имеет более высокую щелочность. Вместе с тем, pH используемых пенообразующих агентов несколько смещены в область кислот (pH=6,63 и 6,78). Таким образом, незначительная разница между pH пенообразующих агентов и водопроводной / дистиллированной водой дает объяснение отсутствия проявления стерического эффекта и, как следствие, эффективное формирование пены (рисунки 7.1, 7.2).

а



б

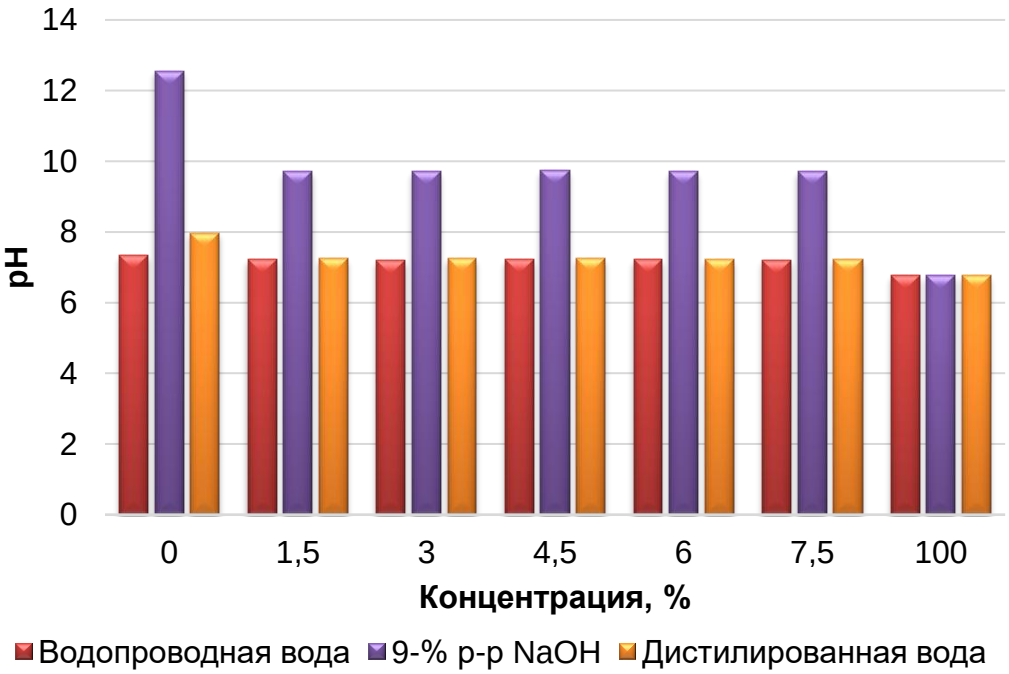


Рисунок 7.4 – Зависимость изменения pH-показателя от концентрации пенообразователя и вида среды: а – раствор Морпена; б – раствор Biofoam

В случае использования щелочного раствора (pH=12,56) как рабочей среды, разница pH с пенообразователем существенно отличается. При этом, пенообразующие агенты различной природы характеризуются различным поведением. В случае с белковым пенообразователем формируется пена высокой стойкости, что обусловлено эффектом омыления. Омыление представляет собой гидролиз сложного эфира с получением кислоты и спирта или её соли в растворе щелочи. Получаемая кислота/соль, характеризуется пенообразующими свойствами.

В результате взбивания синтетического пенообразующего агента в растворе щелочи пена не формируется (рисунок 7.2, а). Наиболее вероятным объяснением этого феномена может выступать тот факт, что в составе синтетического пенообразователя имеются электролиты, которые в ходе химической реакции основного компонента и раствора щелочи замещаются ионами Na^+ и высвобождаются в рабочую среду, тем самым в значительной степени снижая поверхностное натяжение ПАВ, что, в свою очередь, делает невозможным реализацию процесса образования пены. Таким образом, в данном случае проявление стерического эффекта ярко выражено.

Оценивая динамику изменения pH-показателя рабочих сред при увеличении концентрации пенообразующего агента обоих типов, интересно отметить, что введение 1,5 % пенообразователя в высокощелочную среду приводит к резкому снижению ее pH-показателя: от 12,56 до 9,64 и 9,72, для Морпен и Biofoam, соответственно.

Вместе с тем, увеличение дозировки пенообразователя выше 1,5 % не оказывает влияния на изменение pH-показателя щелочной среды.

Обобщая полученные результаты по оценке влияния pH-среды на эффективность синтетического и белкового пенообразователей можно заключить следующее:

– определена неэффективность применения синтетического пенообразователя Морпен в высокощелочной среде в виду присутствия в его составе электролитов, которые, в ходе химического взаимодействия компонентов раствора, резко снижают поверхностное натяжение пенообразователя в рабочей среде;

– белковый пенообразователь Biofoam проявляет пенообразующие свойства в высокощелочной и нейтральной среде с равной степенью эффективности. Обра-

зование пены белковым пенообразующим агентом в высокощелочной среде обуславливается омылением белкового агента.

Таким образом, установлено, что синтетический пенообразователь в высокощелочной среде, моделирующей рабочую реакционную среду геополимерного вяжущего, не образует пеномассу (кратность равна 1) по сравнению с пеномассой, формируемой в нейтральной среде (кратность достигает 47), что объясняет эффективность применения белкового пенообразователя и нецелесообразность применения синтетического пенообразователя в высокощелочных геополимерных системах. Выявлено, что при использовании белкового пенообразователя, пеномасса в обеих рабочих средах характеризуется одинаковой кратностью (кратность достигает 10).

Установлена зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ), как основного показателя максимально возможной кратности пены, зависящего от типа пенообразователя и вида рабочей среды путем измерения поверхностного натяжения растворов.

Выявлено, что оптимальная концентрация для разных пенообразователей в различных средах достигается при различных дозировках, что связано с проявлением эффекта ККМ. Так, ККМ в высокощелочной среде наступает при более низких концентрациях (3 %) в сравнении с нейтральной средой (4,5 %). Для синтетического пенообразователя Морпен ККМ достигает при концентрации пенообразователя от 6 и выше %.

7.2 Анализ способов введения сырьевых компонентов при получении ячеистых бетонов на основе геополимерного вяжущего

Помимо характеристик пены, как основного элемента, ответственного за формирование поровой структуры в геополимерной системе, также могут быть выделены не менее значимые параметры, определяющие эффективность производственного процесса и качество конечного ячеистого геополимерного продукта. Среди таковых – способ и последовательность введения компонентов в сырьевую смесь при получении ячеистых бетонов.

В рамках данного этапа работы[2] было рассмотрено 5 способов приготовления геополимерной пенобетонной смеси, которые отличаются последовательностью введения сырьевых компонентов (рисунок 7.5).

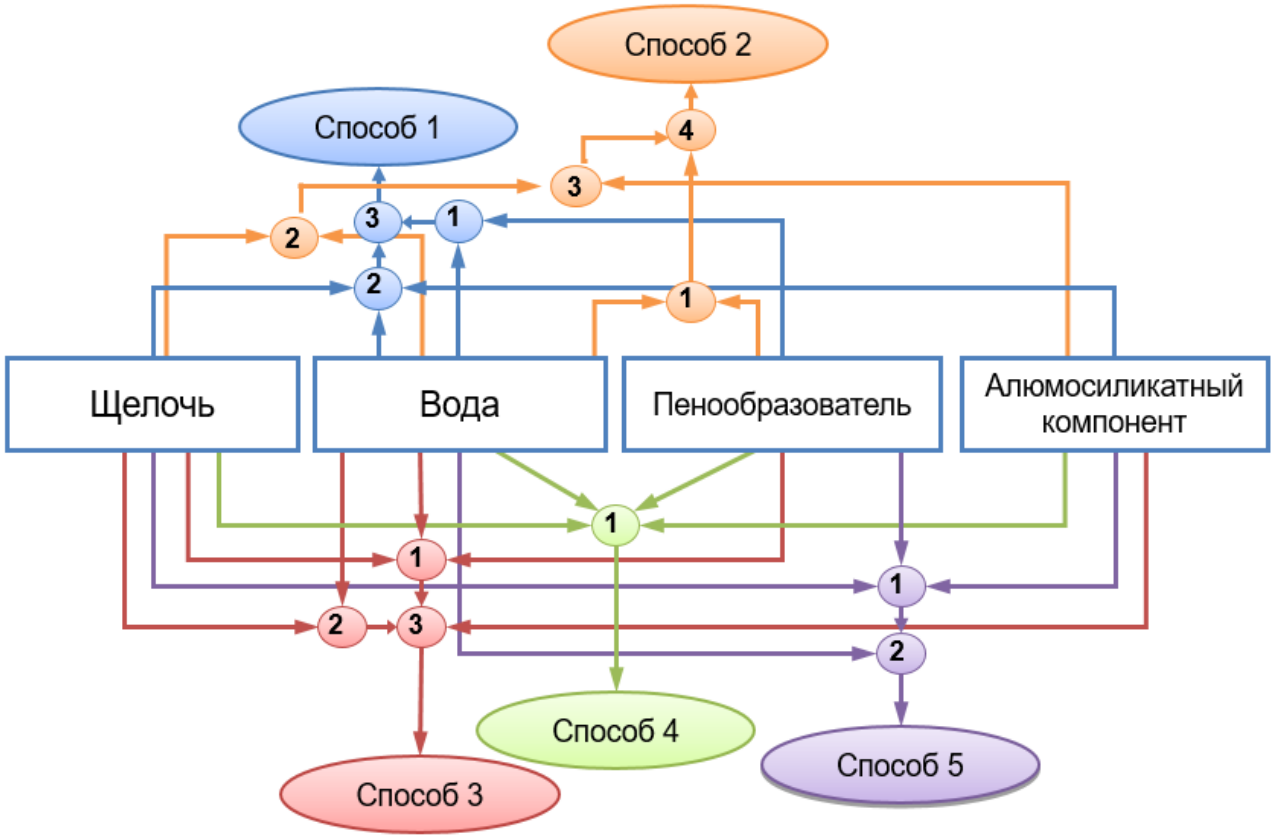


Рисунок 7.5 – Способы получения геополимерной пенобетонной смеси

Для проведения этого исследования в качестве тестового алюмосиликатного сырья использовалась зола-уноса Новотроицкой ТЭС.

В качестве пенообразующего агента в данном исследовании был использован белковый представитель Biofoam, как наиболее эффективный с точки зрения формирования пены в высокощелочной среде.

Анализ эффективности того или иного способа осуществлялся на основании визуальной оценки поровой макроструктуры затвердевших пенобетонных образцов (рисунок 7.6).

Способ 1 предусматривает отдельное приготовление пены в нейтральной

[2] Экспериментальные результаты данного исследования отражены в работе: *Кожухова, Н.И.* Формирование структуры и свойств геополимерного пенобетона при разных способах приготовления ячеистой сырьевой смеси / Н.И. Кожухова, В.В. Строкова, А.И. Коломыцева, А.И. Мануйлова, И.В. Жерновская // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 11. – С. 8–18. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-11-8-18.

среде (путем смешения пенообразователя и воды) и геополимерного вяжущего (путем смешения воды, щелочи и золы-уноса) с последующим смешением обеих субстанций. Недостатком данного способа является неполное растворение щелочного компонента и его неравномерное распределение в объеме смеси. Результатом является нарушенная поровая структура с широким разбросом пор по размеру. Кроме того, из-за флуктуаций щелочного агента, наблюдается наличие высолов на поверхности образца пенобетона (рисунок 7.6, а).

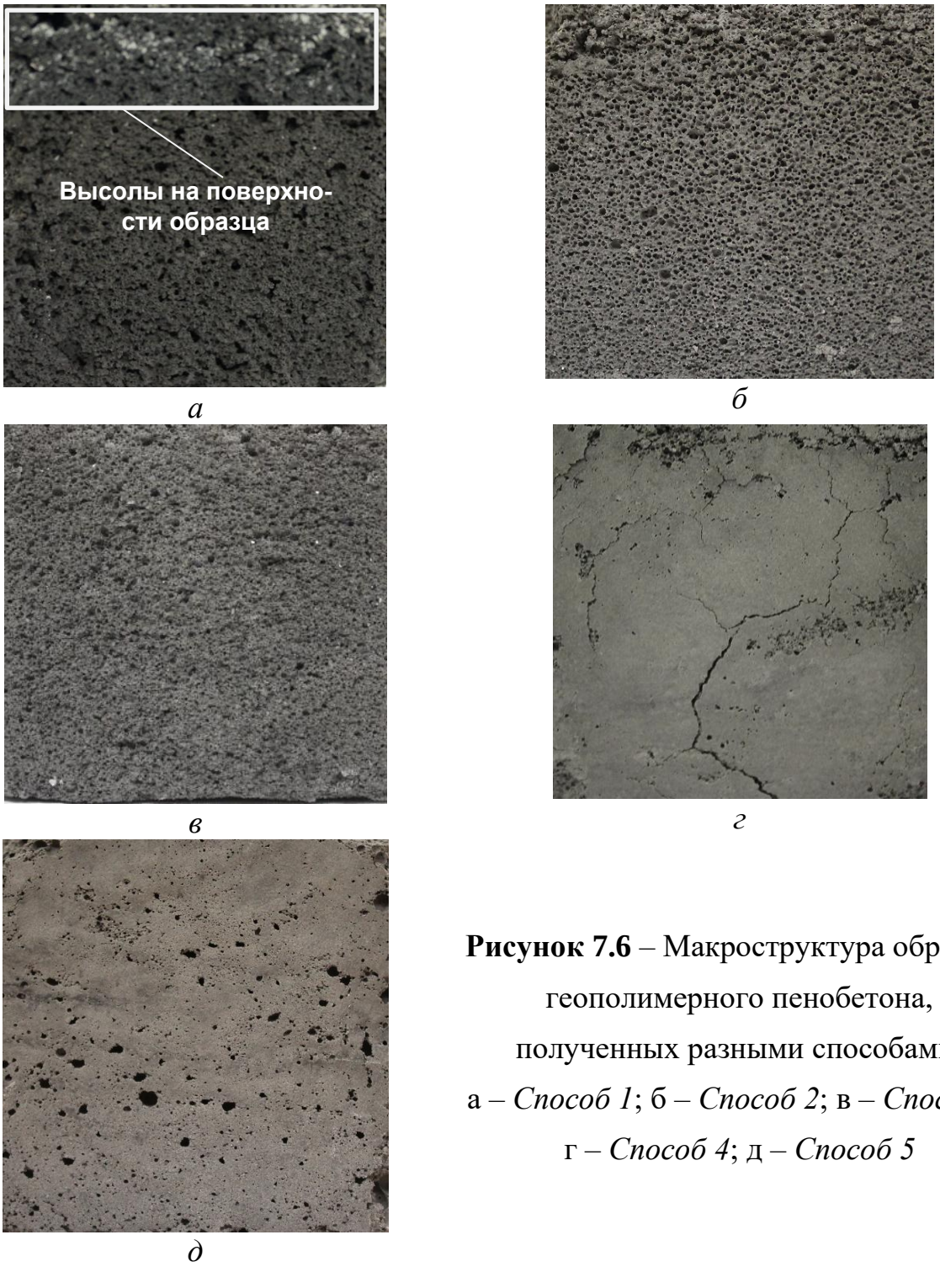


Рисунок 7.6 – Макроструктура образцов геополимерного пенобетона, полученных разными способами: а – *Способ 1*; б – *Способ 2*; в – *Способ 3*; г – *Способ 4*; д – *Способ 5*

Способ 2 включает в себя 3 стадии: отдельное приготовление пены в нейтральной среде (путем смешения пенообразователя и воды), приготовление щелочного раствора для вяжущего (путем смешения щелочи и воды до полного растворения твердого компонента), активация алюмосиликатного компонента щелочным раствором с последующим введением пены. Визуальная оценка позволила выявить, что использование данного метода обеспечивает наиболее эффективное распределение компонентов в объеме смеси, а также оптимальную ячеистую структуру (рисунок 7.6, б).

Способ 3 также предусматривает 3 стадии: отдельное приготовление пены в щелочной среде (путем смешения пенообразователя, воды и части щелочного компонента), приготовление щелочного раствора для вяжущего (путем смешения оставшейся части щелочи и воды до полного растворения твердого компонента), активация алюмосиликатного компонента щелочным раствором с последующим введением пены. С точки зрения особенностей формирующейся ячеистой структуры, *Способ 3* демонстрирует более равномерное распределение пор, а также более правильную (сферическую) геометрию пор по сравнению со *Способом 2*, но разница незначительна. Однако, с позиции технологического аспекта, в данном случае необходимо предусматривать стадию разделения и дополнительного дозирования щелочного раствора для приготовления пены (рисунок 7.6, в).

Способ 4 предусматривает одну стадию, где все сырьевые компоненты смешиваются одновременно. Этот способ является более простым с технологической точки зрения, но наименее эффективным с позиции формирования поровой структуры. При смешении всех компонентов одновременно пеномасса практически не взбивается, в результате чего ячеистая структура формируется слабо (рисунок 7.6, г).

Способ 5 состоит из двухстадийного введения компонентов в сырьевую смесь: смешение твердофазных компонентов (алюмосиликатный компонент и щелочь) и пенообразователя с последующим добавлением воды и дополнительными интенсивным перемешиванием. Этот способ также не позволяет получить пеномассу с требуемой ячеистой структурой как на стадии приготовления, так и после консолидации ячеистого образца (рисунок 7.6, д).

Анализируя визуальные особенности образцов геополимерного пенобетона, полученных разными способами, следует отметить, что наиболее эффективным с

точки зрения поровой структуры, сформированной из пеномассы и оптимальным с точки зрения технологии, является *Способ 2*, который будет далее использоваться при проведении исследований в рамках диссертационной работы.

Анализ структурно-механических и рецептурно-технологических особенностей геополимерных пенобетонных смесей и готовых изделий, полученных пятью различными способами последовательности введения компонентов (алюмосиликатный компонент, щелочь, пенообразователь и вода) позволил проранжировать рассматриваемые способы по повышению их эффективности в следующей последовательности: *Способ 4* → *Способ 5* → *Способ 1* → *Способ 3* → *Способ 2*. Следует отметить, что в результате дополнительных исследований вышеописанные способы приготовления ячеистобетонных смесей были экстраполированы на перлитовые ячеистые системы, результаты которых подтвердили справедливость вышеприведенного ранжирования способов для перлитового геополимерного пенобетона.

7.3 Реотехнологические свойства ячеистобетонных смесей на основе геополимерных вяжущих

Еще одним из ключевых аспектов эффективности получения и эксплуатации геополимерных ячеистобетонных смесей, могут быть отмечены реологические свойства, поскольку они ответственны за успешное формование массива в случае получения изделия, а также за простоту при транспортировке и подаче пеномассы – в случае ее использования in situ на строительных объектах.

Среди базовых реологических параметров ячеистой смеси, требующих контроля, необходимо отметить следующие:

– вязкость сырьевой смеси, которая отвечает за степень ее подвижности в процессе формовки;

– характер поведения / течения как в статичном состоянии, так и в условиях динамических нагрузок.

Применительно к исследуемой в данной работе геополимерной системе, синтезируемой на основе представителей низкоактивного алюмосиликатного компо-

нента, показатель вязкости также следует рассматривать как один из факторов сохранения целостности поровой структуры в процессе твердения изделия.

При изучении реотехнологических особенностей геополимерных ячеистобетонных систем, для всех экспериментальных составов обеспечивалась равная подвижность смеси, регулируемая по расплыву конуса в пределах 110–115 мм. Данное значение подвижности было предварительно подобрано, исходя из требований для получения пенобетона, обеспечивающих удобную заливку смеси в формы, а также сохранение начальной пористости до начала ее твердения.

Поскольку в результате проведенных исследований в главе 7.1. была установлена невозможность получения пены с использованием синтетического пенообразователя в высокощелочной рабочей среде (пена не взбивается), на данном этапе исследований было проанализировано реологическое поведение пенобетонных геополимерных смесей различного состава с использованием только белкового пенообразующего агента.

Для проведения эксперимента в качестве рабочих сред для приготовления пены использовались: водопроводная вода и 9-% водный раствор NaOH, соответствующий рабочей среде в самой вяжущей системе.

В качестве исследуемых скоростей сдвига в рамках эксперимента был использован диапазон в пределах 1–150 $см^{-1}$.

Первая часть эксперимента была посвящена анализу совместного влияния типа рабочей среды пены (вода / щелочной раствор) и концентрации пенообразователя на характер течения геополимерной смеси (рисунки 7.7 и 7.8).

В качестве экспериментальных составов были взяты пеномассы с концентрациями пенообразователя в пене, входящими в оптимальный диапазон значений, определенный в главе 7.1 (4,5 и 7,5 % – крайние значения концентраций пенообразователя в оптимальном диапазоне концентраций). В качестве контрольного состава (Контроль) были использованы немодифицированные представители геополимерных вяжущих на основе золы-уноса (рисунок 7.7) и перлита (рисунок 7.8), не содержащих в своем составе пенообразующий компонент.

Характер поведения кривых на рисунках 7.7 и 7.8 позволяет выявить более высокие значения эффективной вязкости пенобетонных масс на основе обоих пред-

ставителей алюмосиликатов при приготовлении пены в щелочной среде при максимальной концентрации пенообразователя – 7,5 %. Это может быть ассоциировано с формированием более прочной и стойкой пены в высокощелочной среде, по сравнению с пеной, приготовленной в нейтральной водной среде.

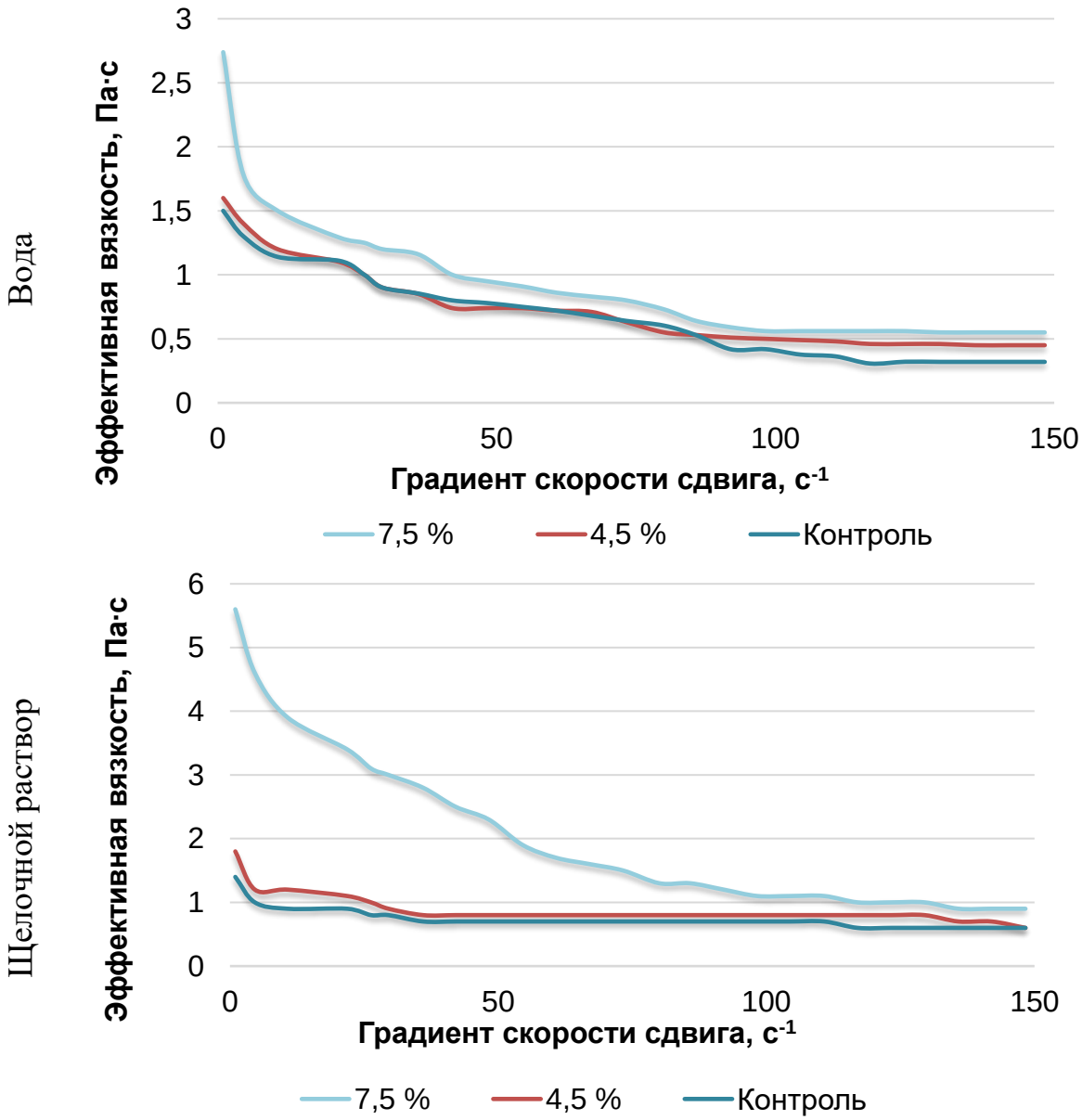


Рисунок 7.7 – Влияние концентрации пенообразователя и типа рабочей среды пены (вода / щелочной раствор) на реологию ячеистобетонной геополимерной смеси на основе золы-уноса

В то же время, при более низких концентрациях пенообразующего агента значения начальной вязкости колеблются в одном диапазоне: 1,5–2 Па·с, а также характеры течения кривых идентичны между собой. Эта закономерность справедлива для обоих типов алюмосиликатного сырья.

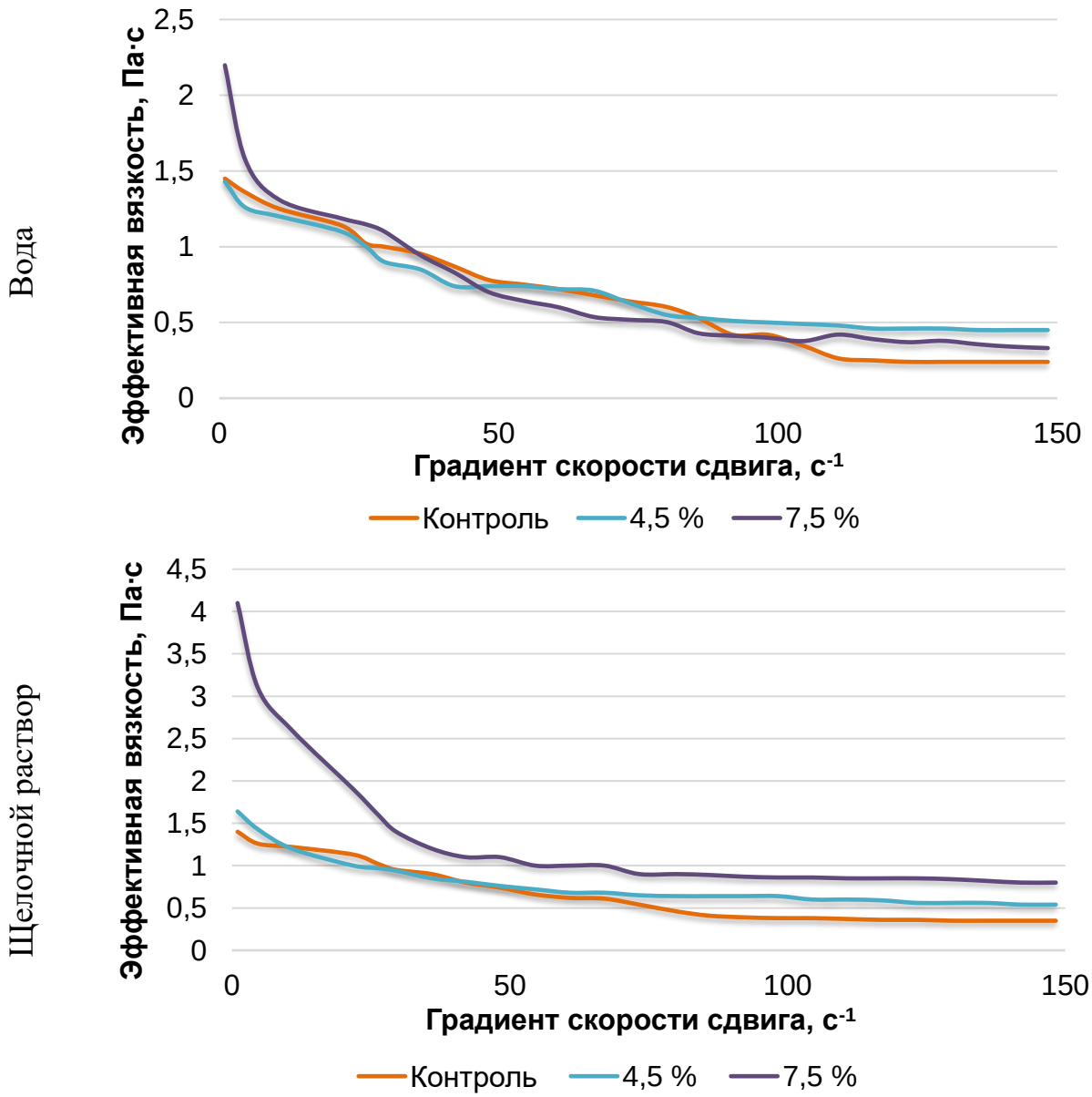


Рисунок 7.8 – Влияние концентрации
и типа рабочей среды пены: (вода и щелочной раствор)
на реологию ячеистобетонной геополимерной смеси на основе перлита

Таким образом, установлено влияние концентрации пенообразователя и типа рабочей среды на показатели начальной вязкости и характер поведения реологической кривой в рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига (1–150 $с^{-1)}$:

– при более низких значениях пенообразователя (4,5 %) рабочая среда пены практически не влияет на вязкость ячеистой системы;

– при более высокой концентрации пенообразователя (7,5 %), показатели эффективной вязкости, в особенности, в области малых значений скоростей сдвига (3–40 $см^{-1}$) значительно выше;

– пеномассы, полученные в щелочной среде, обеспечивают более высокие значения эффективной вязкости в рассматриваемом диапазоне градиентов скорости сдвига (0,4–5,6 Па·с) по сравнению с аналогами с использованием пены, полученной в нейтральной водной среде (0,3–2,7 Па·с).

Однако, с учетом узкого диапазона значений эффективной вязкости для пеномасс на основе обоих алюмосиликатных прекурсоров, различия по показателям вязкости следует принять несущественными.

С точки зрения характера течения, полученных реологических кривых, рассматриваемые ячеистые системы могут быть охарактеризованы как тиксотропные.

Во второй части эксперимента было изучено поведение пенобетонных смесей на основе модифицированных геополимерных вяжущих минеральными агентами (рисунки 7.9 и 7.10) при использовании пен, полученных в различных рабочих средах. В качестве экспериментальной концентрации пенообразователя было взято значение 7,5 %.

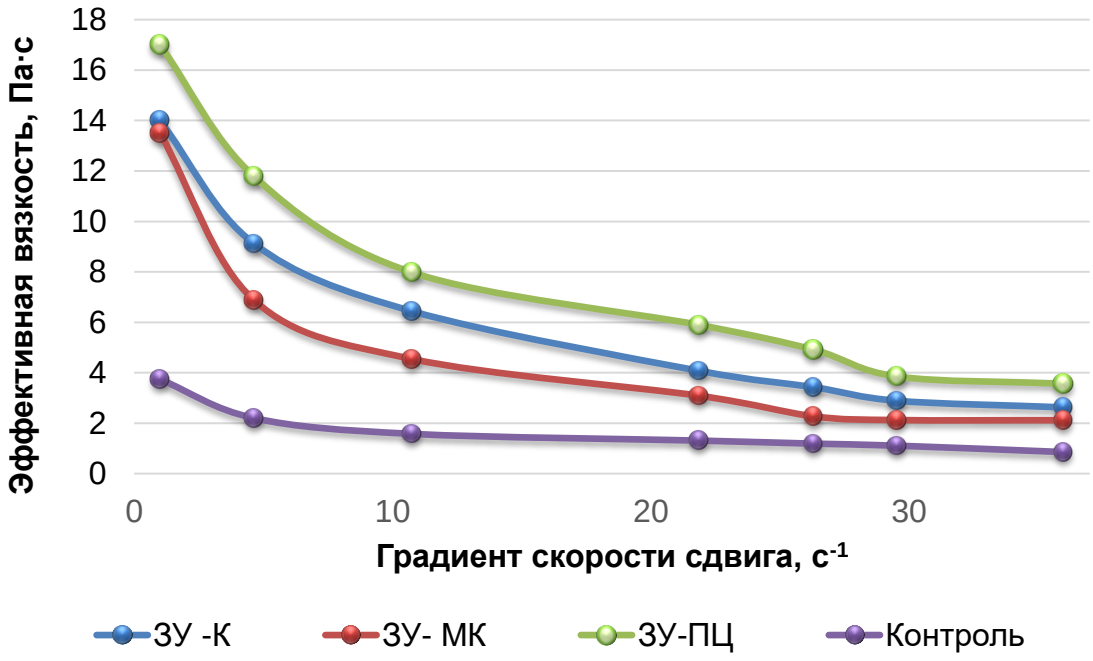
Анализируя реограммы на рисунках 7.9 и 7.10, следует отметить, что полученные кривые для пенобетонных смесей, независимо от алюмосиликатного прекурсора (золы-уноса и перлита), сохраняют свою тенденцию по характеру течения (тиксотропный), а также по соотношению значений начальной эффективной вязкости, как и для реогамм аналогичных составов без пен (глава 4.5, рисунок 4.42; глава 5.5, рисунок 5.39).

Следует отметить, что составы, содержащие минеральный модифицирующий агент, характеризуются более высокими показателями эффективной вязкости в исследуемом диапазоне градиентов скорости сдвига по сравнению с немодифицированными аналогами. В бóльшей степени эта закономерность проявлена при малых сдвиговых нагрузках (1–3 $см^{-1}$), где увеличение показателя эффективной вязкости (η) колеблется от 1,3 до 4,8 раз (от 9,7 Па·с до 19,6 Па·с) в зависимости от компонентного состава пеномассы.

Анализируя значения эффективной вязкости модифицированных геополимерных пеномасс по значимости влияния, проявляемого в степени увеличения параметра η, эффект от рассматриваемых минеральных модификаторов может быть отображен в следующей последовательности (по мере увеличения эффекта): Метакаолин → Каолин → Портландцемент. Эта закономерность в равной степени спра-

ведлива для вяжущих систем на основе обоих представителей матричных алюмосиликатных прекурсоров.

а



б

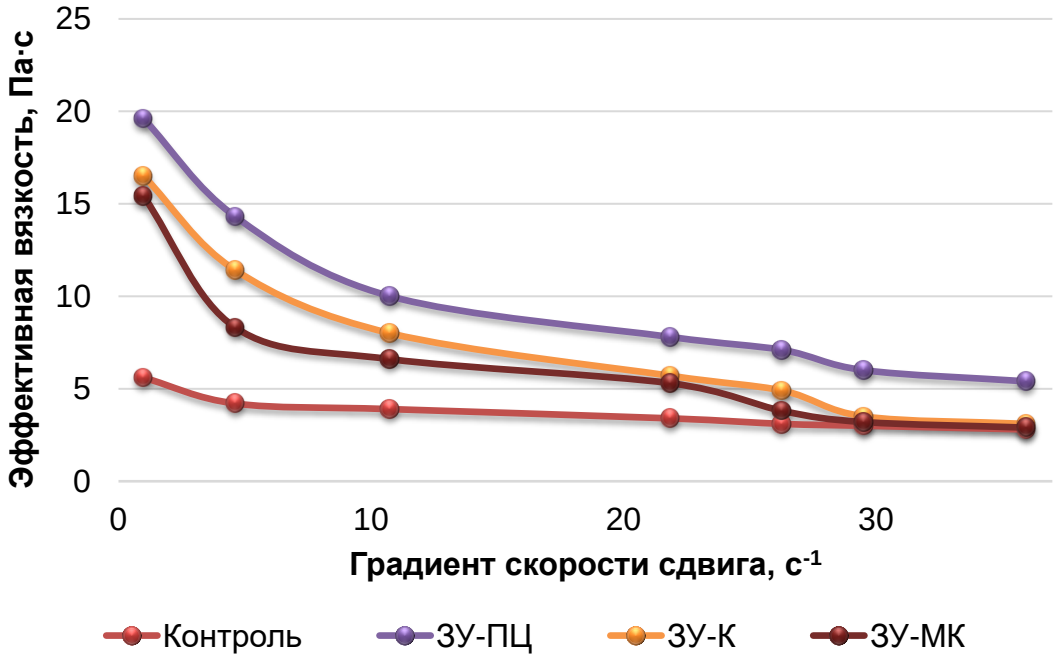
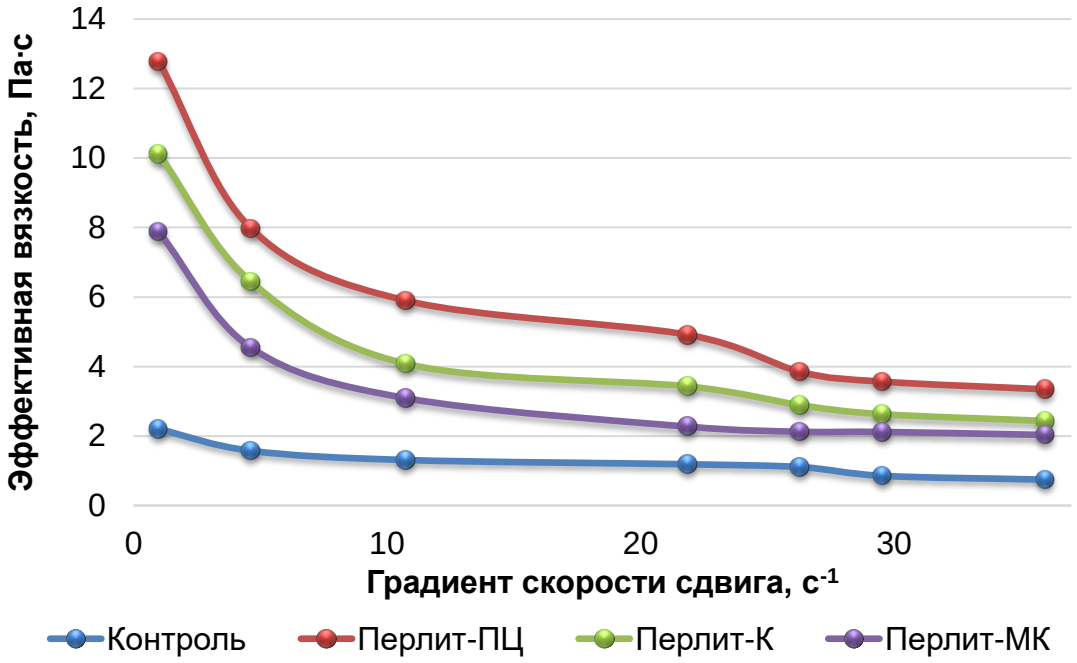


Рисунок 7.9 – Реологические характеристики пенобетонных геополимерных смесей на основе золы-уноса в зависимости от состава и среды приготовления пены: а – вода; б – водный раствор NaOH

Однако, полученный диапазон значений вязкости довольно узок и не превышает 20 Па·с, поэтому исследуемые пенобетонные смеси являются рабочими в условиях реальной эксплуатации.

а



б

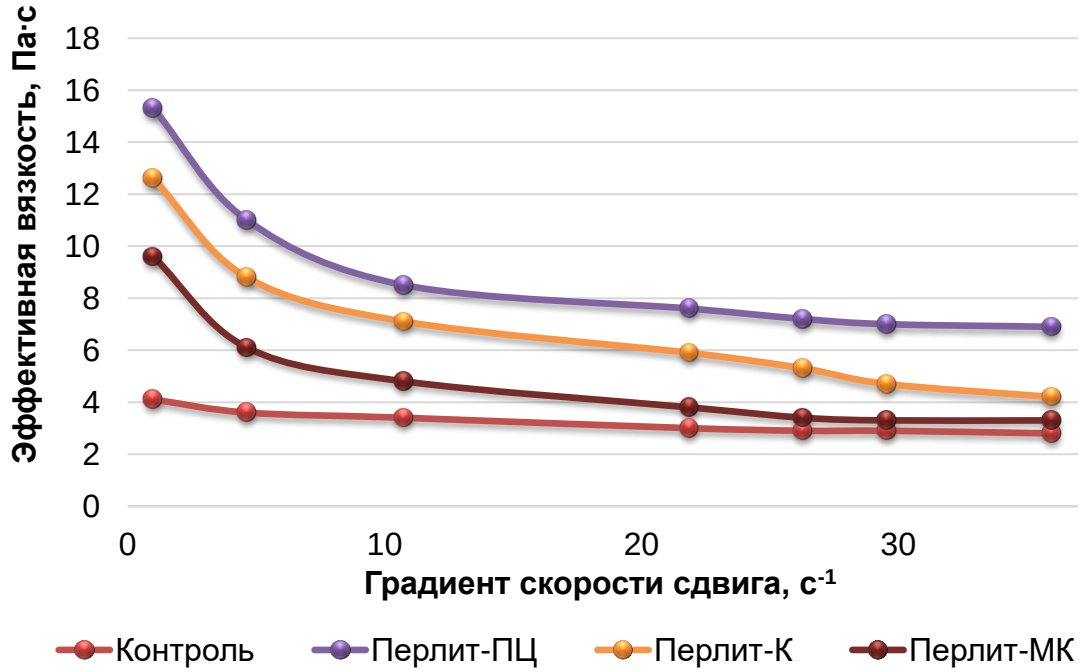


Рисунок 7.10 – Реологические характеристики пенобетонных геополимерных смесей на основе перлита в зависимости от состава и среды приготовления пены

Демонстрация наиболее высоких показателей эффективной вязкости η в системе, модифицированной портландцементом, может быть ассоциирована в данном случае с более активным проявлением структурообразующих процессов гидратации, нежели влияния более высокой дисперсности, характерной для каолина и

метакаолина.

Таким образом, на основании проведенных исследований пенобетонных геополимерных смесей был установлен эффект загущения белкового пенообразователя, проявляющийся в повышении нулевой эффективной вязкости при соблюдении следующих условий:

– увеличении концентрации пенообразующего агента; использовании щелочного раствора в качестве рабочей среды для приготовления пены;

– введения минерального модифицирующего агента (любого среди рассматриваемых в диссертационной работе).

Однако этот эффект загущения незначителен, и максимальные значения эффективной вязкости не превышают 20 Па·с. На основании этого можно говорить о технологической пригодности разрабатываемых ячеистобетонных геополимерных систем и возможности их применения в реальных условиях эксплуатации.

7.4 Составы и свойства геополимерного пенобетона

7.4.1 Теплофизические и механические характеристики геополимерного пенобетона

С учетом свойств модифицирующих минеральных компонентов и разработанных составов немодифицированных (главы 4.2 и 5.2) и модифицированных (главы 4.3 и 5.3) геополимерных вяжущих, особенностей формирования пены в условиях высокощелочной среды (глава 7.1), а также подобранного оптимального механизма введения компонентов при получении ячеистой сырьевой смеси (глава 7.2), были разработаны составы геополимерного пенобетона на основе алюмосиликатных прекурсоров аморфной и скрытокристаллической структур.

В качестве порообразующего агента использовался белковый пенообразователь Biofoam. В качестве вяжущей системы для синтеза пенобетонных композитов были использованы рациональные составы немодифицированных и модифицированных представителей геополимерного вяжущего, подобранных в главах 4.3 и 5.3.

Для возможности проведения сравнительного анализа в качестве контроля

также были заформованы и испытаны аналогичные составы пенобетонных образцов на основе немодифицированных геополимерных вяжущих на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС и на основе перлита Мухор-Талинского месторождения, подобранных в главах 4.2 и 5.2, соответственно (рисунок 7.11). Используемый диапазон концентраций пенообразователя (4,5%–7,5%) в пересчете на геополимерную ячеистую смесь (относительно чистой пены) составил 0,2 %–0,8 %.

Твердение пенобетонных образцов, заформованных в металлические формы-кубы с габаритными размерами 7×7×7 см, осуществлялось по следующему режиму: 1 ч – при нормальных условиях (t=22±3 °С, естественная влажность) → 24 ч – тепловая сушка при 35 °С в сушильном шкафу → 24 ч – тепловая сушка при 50 °С в сушильном шкафу → естественное охлаждение до комнатной температуры.

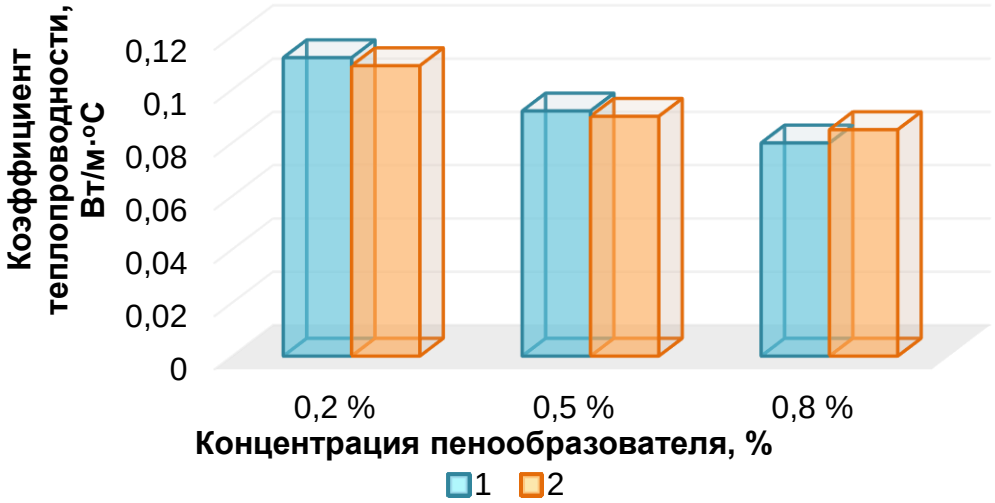
В данном контексте под тепловой сушкой следует понимать способ обезвоживания материалов, при котором удаление влаги из материала происходит, в основном, путем испарения [454].

Полученные результаты (рисунок 7.11) показали, что для обоих представителей алюмосиликатного прекурсора наблюдается идентичный характер варьирования эксплуатационных характеристик: средней плотности, предела прочности при сжатии и теплопроводности, в зависимости от концентрации порообразующего агента. При увеличении содержания порообразующего компонента от 0,2 % до 0,8 % в обеих системах прослеживается классическая тенденция снижения показателей теплопроводности: на 41 % и 56 % для золы-уноса и перлита, соответственно; плотности: на 18 % и 20 % для золы-уноса и перлита, соответственно; и прочности на сжатие: на 70 % и 72 % для золы-уноса и перлита, соответственно. В результате, пенобетонные образцы с относительно низкой плотностью: 371 и 412 кг/м^3 (при максимальной концентрации пенообразователя 0,8 %) характеризуются сопоставимыми, но весьма низкими показателями по прочности: 0,27 и 0,24 МПа, для золы-уноса и перлита, соответственно. При дозировке пенообразователя 0,5% показатели средней плотности выше: 543 и 562 кг/м^3, однако прочностные показатели все еще остаются крайне низким и не превышают 0,8 МПа.

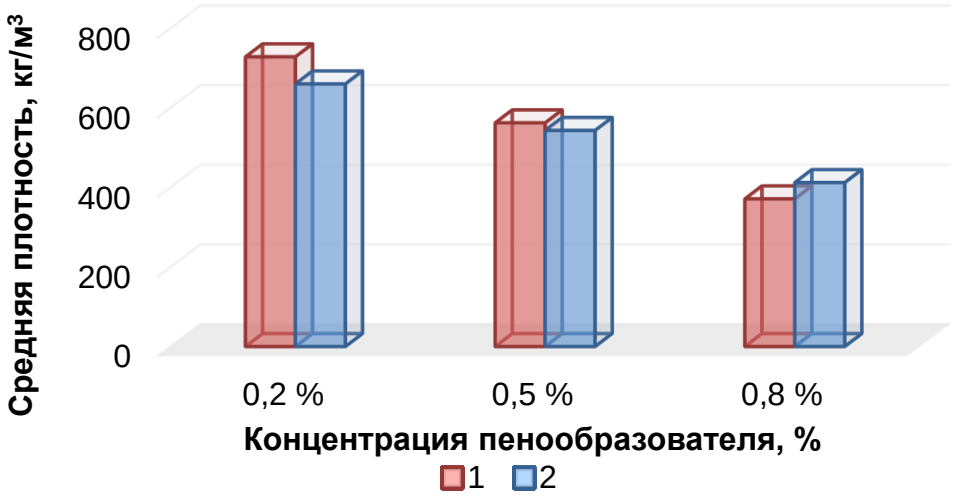
В то же время, при минимальной дозировке пенообразователя (0,2%), показатели теплопроводности: 0,112 и 0,109 Вт/м·°С и средней плотности: 728 и 660

кг/м^3 возрастают незначительно, однако значения прочности на сжатие возрастают более чем в 2 раза достигая величин до 2 МПа.

а



б



в

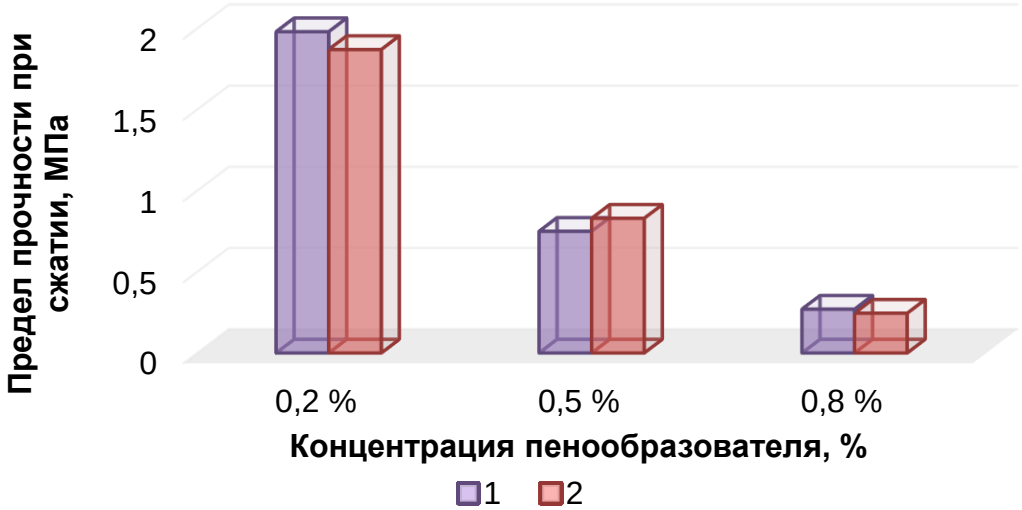


Рисунок 7.11 – Влияние концентрации пенообразователя и типа алюмосиликата (1 – зола-уноса; 2 – перлит) на эксплуатационные характеристики пенобетона: а – теплопроводность; б – плотность; в – предел прочности при сжатии

В основе неудовлетворительных прочностных показателей пенобетонных образцов (рисунок 7.11, *в*) лежит довольно длительный временной период формирования минимально необходимой прочности каркаса, обеспечивающей его целостность. Это приводит к тому, что не набравшая прочность пеномасса имеет тенденцию к нарушению целостности поровой структуры (оседанию), что, как следствие, отрицательно сказывается на прочности и теплофизических характеристиках конечного композита, таких как средняя плотность, теплопроводность.

На основании полученных результатов, приведенных на рисунке 7.11, для дальнейших исследований выбрана дозировка пенообразователя в количестве 0,2 %, обеспечивающая наиболее оптимальные эксплуатационные характеристики геополимерным ячеистым системам.

Как уже было ранее установлено, введение в состав геополимерного вяжущего модифицирующего компонента инициирует улучшение определенных характеристик твердеющего композита. Так, в главе 4.3 было выявлен упрочняющий эффект добавок каолина и метакаолина в составе геополимерной системы на основе золы-уноса под действием высоких температур (600–800 °С), а также выдвинута гипотеза об эффективном структурообразовании геополимерной системы при низких температурах, близких к комнатной. В главе 5.5 выявлено, что введение модификаторов метакаолина и портландцемента в геополимерную вяжущую систему на основе перлита способствуют значительному сокращению ее сроков схватывания в естественных условиях твердения. В связи с этим в рамках исследования выдвинута гипотеза[3] о том, что добавки портландцемента, каолина и метакаолина в геополимерной ячеистой системе на начальных этапах структурообразования будет выступать в качестве ускорителя твердения всей системы в целом, обеспечивая фиксацию поровой структуры на начальных сроках твердения и сохраняя ее целостность на протяжении всего периода консолидации, а также обеспечивая повышение прочностных показателей. Выдвинутая гипотеза основана на следующих положениях: Портландцемент способен выступать как самостоятельное вяжущее,

[3] Некоторые экспериментальные аспекты данного научно-теоретического положения отражены в работе: *Кожухова, Н.И.* Стабилизирующая добавка как способ оптимизации поровой структуры легковесных композитов на основе геополимерного вяжущего / Н.И. Кожухова, Д.Н. Данакин // Строительные материалы. – 2017. – № 5. – С. 33–35.

независимо формирующее свою собственную структуру в общей геополимерной системе. Поэтому использование добавки цемента обеспечивает повышение прочности модифицированного ГПВ за счет параллельной реализации двух механизмов твердения: геополимеризация и гидратация. каолин и метакаолин, являясь алюмосиликатным сырьем, взаимодействуют со щелочью аналогично матричному прекурсору: золе-уноса или перлиту, обеспечивая формирование полиминеральной структуры геополимерного камня. Дисперсные частицы каолина и метакаолина, имея слоистую структуру и высокую сорбционную емкость, осаждаясь на пенных пузырьках, способствуют закупорке каналов Плато–Гиббса и, замедляя истечение жидкой фазы, увеличивают стойкость пеномассы. Кроме того, они выполняют роль микронаполнителя, способствуя уплотнению и упрочнению структуры зон межпоровых перегородок. В комплексе эти факторы обеспечивают увеличение стойкости пеномассы, сохранение ячеистой структуры и увеличение прочности пенобетона.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы были заформованы образцы пенобетона на основе рациональных составов модифицированного геополимерного вяжущего, определенных в главах 4.3 и 5.3, а также контрольных составов на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС и перлита Мухор-Талинского месторождения (таблица 7.3, составы 1 и 5), учитывая, что применяемые алюмосиликатные матричные прекурсоры (зола-уноса и перлит) представляют собой сырье с низкой реакционной способностью в условиях геополимерного синтеза.

Результаты эксперимента (таблица 7.3), показали, что пенобетонные образцы с использованием обоих представителей матричных алюмосиликатов, содержащие в своем составе модифицирующие компоненты, характеризуются пониженной плотностью по сравнению с бездобавочными ячеистыми системами от 13,5 % до 30 % – для системы на основе золы-уноса; 13,5 % до 30 % – для системы на основе золы-уноса; от 3,3 % до 21,2 % – для системы на основе перлита.

Кроме того, было установлено, что для модификация портландцементом ячеистых геополимерных систем на основе обоих матричных прекурсоров способствует упрочнению их структурного каркаса на 36 % и 12 %, для геополимерных систем из алюмосиликатов аморфной и скрытокристаллической структуры, соответственно. В тоже время, модификация каолином обеспечивает упрочнение геополимерной пеномассы на основе золы-уноса на 7 %. При этом перлитовый аналог

при введении в систему каолина сохраняет прочность каркаса равным контрольному составу.

Вероятнее всего, в случае с портландцементом упрочнение геополимерного каркаса ассоциировано с более активным структурообразованием ПЦ в низкотемпературных условиях твердения по сравнению с геополимерной системой. В случае с каолином незначительное упрочнение / сохранение прочности неизменной, со значительной долей вероятности, может быть ассоциировано с формированием более вязкой пеномассы, позволяющей на начальном этапе твердения сохранить (стабилизировать) целостность поровой структуры, в которой уже в последующем реализуются химические процессы, ответственные за формирование прочности каркаса.

Однако, следует отметить, что, несмотря на наиболее высокую дисперсность метакаолина (среди рассматриваемых в работе минеральных модификаторов), как потенциального «загустителя-стабилизатора» ячеистой структуры, его введение в ячеистую геополимерную смесь инициирует существенное снижение показателей компрессионной прочности: на 48 % и 53 %, систем на основе золы и перлита, соответственно.

В целом, не смотря на тип матричного алюмосиликатного прекурсора и вида модифицирующего агента, показатели компрессионной прочности для рассматриваемых составов ячеистых геополимерных систем (таблица 7.3) колеблются в диапазоне довольно низких значений: от 1,00 МПа до 4,37 МПа.

Однако, следует отметить, что показатели средней плотности и коэффициента теплопроводности также демонстрируют низкие показатели: от 488 до 728 кг/м^3 и от 0,09 до 0,164 Вт/м^2·°С, соответственно. При этом прослеживается вполне логичная закономерность: чем ниже прочность на сжатие ячеистого композита, тем ниже его средняя плотность и тем ниже его коэффициент теплопроводности.

Ряд исследований, касающихся геополимерных ячеистых систем, подтверждает полученные соотношения эксплуатационных параметров, демонстрируя сопоставимые значения.

Так, авторами [455, 456], получены высокопористые геополимерные пены на основе метакаолина, которые при теплопроводности 0,289–0,091 Вт/м·К и средней плотности 300–700 кг/м^3 обладают прочностью на сжатие 0,3–9,4 МПа.

Таблица 7.3 – Характеристики пенобетона на основе геополимерного вяжущего в зависимости от состава

№ п/п	Вид алюмосиликатного компонента	Порообразующий агент, %	Вид модифицирующего компонента	Предел порочности при сжатии, МПа	Средняя плотность ρ, кг/м^3	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С
1	Зола-уноса	0,2	–	3,08	728	0,112
2			ПЦ	4,37	629	0,164
3			К	3,60	583	0,110
4			МК	2,44	510	0,104
5	Перлит		–	2,83	660	0,109
6			ПЦ	3,34	599	0,132
7			К	2,57	503	0,101
8			МК	1,00	488	0,09

Согласно результатам исследований [457, 458], геополимерный пенобетон на основе композиции из золы-уноса и метакаолина, характеризуется следующими параметрами: коэффициент теплопроводности 0,07–0,12 Вт/м·К; средняя плотность 200–700 кг/м^3; предел прочности при сжатии 0,5–3 МПа.

Таким образом с точки зрения проявления модифицирующего эффекта, наиболее высокие значения показателей прочности при прочих равных условиях обеспечивает использование портландцемента. Однако, с точки зрения теплоизоляционных показателей (плотность и теплопроводность) более эффективным является метакаолин, и в меньшей степени – каолин. Эта закономерность прослеживается для геополимерных ячеистых систем на основе обоих типов матричных алюмосиликатных прекурсоров: золы-уноса и перлита.

7.4.2 Расчетная методика определения пористости ячеистых бетонов

Пористость является одним из основных параметров, определяющих качество строительных материалов независимо от структуры и, как результат, их функциональность и область применения.

В частности, для ячеистых композитов пористость является ключевой характеристикой, ответственной за их основные теплофизические характеристики и, как следствие, эффективность практического использования.

Вопрос определения пористости ячеистых композитов, как правило, решается двумя путями: либо стандартными методами в соответствии с ГОСТ12730.4-2020 [459], либо с использованием аналитического инструментария, посредством, например, метода БЭТ и ртутной порометрии.

Однако, есть основания полагать, что все вышеперечисленные методы могут давать погрешности, вызванные либо человеческим фактором, либо в связи с погрешностью прибора. Кроме того, погрешности могут быть инициированы двумя факторами: характеристиками изучаемого материала и особенностями самого процесса или метода измерения.

В связи с этим на следующем этапе исследований было осуществлено определение пористости исследуемых составов геополимерных ячеистых бетонов разными способами: расчетным и аналитическим, а также произведена сравнительная оценка их эффективности для исследуемых систем[4].

Аналитическое определение пористости экспериментальных геополимерных пен производилось с помощью анализатора удельной поверхности и пористости Tristar II 3020 Micromeritics (ЦКП «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ») по БЭТ-методу.

Используя значения истинных плотностей сырьевых компонентов, а также их соотношения в пенобетонных образцах (таблица 7.4), были рассчитаны значения истинных плотностей для каждого состава, в соответствии с формулой 7.1.

Ниже представлен наглядный расчет истинной плотности композита для контрольных составов геополимерных пеномасс (таблица 7.4) на основе матричных алюмосиликатных прекурсоров с аморфной (зола-уноса ТЭС) и скрытокристаллической (перлит) структурами.

На первом этапе был произведен расчёт истинной плотности экспериментальных составов по формуле (7.1):

---

[4] Отмеченные расчетно-аналитические исследования отражены в работе: *Kozhukhova, N.* The Effect of Different Modifying Methods on Physical, Mechanical and Thermal Performance of Cellular Geopolymers as Thermal Insulation Materials for Building Structures / N. Kozhukhova, M. Kozhukhova, A. Teslya, I. Nikulin // Buildings. – 2022. – Vol. 12. – 241. – DOI: 10.3390/buildings12020241.

$$\rho_{ист} = x \cdot \rho_1 + y \cdot \rho_2 + ... + z \cdot \rho_n \quad (7.1)$$

где, ρ_1, ρ_2, ρ_n – истинные плотности составляющих сырьевых компонентов 1, 2,…, n; x, y, z – доли составляющих сырьевых компонентов в общем объеме многокомпонентного материала, принятого как 1.

Таблица 7.4. – Компонентные составы геополимерного пенобетона для показательного расчета их истинной плотности

Сырьевые компоненты	Истинная плотность, кг/м^3	Содержание в составе ячеистой смеси, %
На основе алюмосиликата аморфной структуры (*Состав 1*)		
Зола-уноса	1870	53,5
NaOH	2130	8,02
Вода	1000	38,3
Пенообразователь	1100	0,2
На основе алюмосиликата скрытокристаллической структуры (*Состав 2*)		
Перлит	2380	59,0
NaOH	2130	5,4
Вода	1000	35,5
Пенообразователь	1100	0,2

Для *Состава 1*

$$\rho_{ист} = 0.535 \cdot 1870 + 0.0802 \cdot 2130 + 0.383 \cdot 1000 + 0.0017 \cdot 1100 = 1550 \text{ кг/м}^3$$

Для *Состава 2*

$$\rho_{ист} = 0.59 \cdot 2380 + 0.054 \cdot 2130 + 0.355 \cdot 1000 + 0.0017 \cdot 1100 = 1856 \text{ кг/м}^3$$

Следующим шагом был расчет показателей общей пористости (P) по формуле (7.2):

$$P = (1 - \frac{\rho_{ср}}{\rho_{ист}}) \cdot 100\% \quad (7.2)$$

Используя данные средней плотности (таблица 7.3) для Составов 1 и 2, были получены следующие выражения:

Состав 1 $$P_{total} = (1 - \frac{728}{1550}) \cdot 100\% = 53\%$$

Состав 2 $$P_{total} = (1 - \frac{660}{1879{,}9}) \cdot 100\% = 64\%$$

Приведенная последовательность расчета показателей истинной плотности и пористости была экстраполирована на ячеистые системы на основе модифицированных геополимерных вяжущих (таблица 7.6).

Кроме того, для экспериментальных образцов геополимерного пенобетона пористость определялась аналитически (путем низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с помощью метода БЭТ).

Поскольку, данный метод не позволяет осуществить прямое измерение значений пористости, этот параметр был рассчитан из имеющихся следующих аналитических данных: объема пор в образце при относительном давлении P/Po= 0,985 и массы навески.

С целью изучения влияния используемых в диссертационной работе модифицирующих агентов в разных условиях эксплуатации, в рамках текущего этапа исследования были определены показатели пористости геополимерных пенобетонных образцов после низкотемпературного (50 °C) и высокотемпературного (600 °C) воздействия. Это позволит подтвердить/опровергнуть гипотезу, заключающуюся в том, что в структурах каолина и метакаолина, подобно керамическим системам, процесс высокотемпературной обработки / обжига интенсифицирует структурообразующие процессы, которые оказывают упрочняющий эффект на структурный каркас, а в случае ячеистой системой – способен стабилизировать ее поровую структуру.

При этом, апробация предполагаемой гипотезы об упрочняющем эффекте каолинового и метакаолинового модификаторов при высокотемпературном воздействии была реализована только для ячеистой системы на основе матричного алюмосиликатного прекурсора аморфной структуры (золы-уноса). Это связано с тем, что перлитовый аналог, в силу своих структурных особенностей (высокая доля структурной воды) проявляет эффект неконтролируемого и неравномерного увеличения в объеме (вспучивание) под действием высоких температур, что делает невозможным оценку влияния межкомпонентного взаимодействия на формирование поровой структуры, выраженной в показателях плотности и пористости ячеистого композита.

Аналитические данные, полученные методом БЭТ для геополимерных ячеистых образцов после низко- и высокотемпературного воздействия, представлены в таблице 7.5

Таблица 7.5 – Аналитические данные для вычисления пористости, полученные методом БЭТ, для образцов до и после термообработки (ТО)

№ п/п	Объем пор в образце при относительном давлении P/Po =0,985 ($V_{P/P0}$),		Масса навески (m_0), г	
	До ТО	После ТО	До ТО	После ТО
На основе алюмосиликата аморфной структуры				
1	0,002097	0,000052	1,1506	1,2142
2	0,011405	0,002097	1,0848	1,1620
3	0,005102	0,001563	1,0436	1,0876
4	0,009027	0,004900	1,1244	1,1239
На основе алюмосиликата скрытокристаллической структуры				
1	0,000790	–	0,9977	–
2	0,016408		1,0054	
3	0,006274		1,2268	
4	0,004460		1,0602	

1 – Контрольный (немодифицированный) состав; 2 – ПЦ-модифицированный состав; 3 – К-модифицированный состав; 4 – МК-модифицированный состав

Для расчета пористости на основании данных, определенных методом БЭТ, использовалась формула (7.3):

$$P_{БЭТ} = \frac{V_{пор}}{V_{обр}} \cdot 100\%, \quad (7.3)$$

где $V_{пор}$ – объем пор в образце-навески с массой в 1 г, см^3

$V_{обр}$ – объем образца-навески с массой в 1 г, см^3.

Объем пор в образце-навески с массой в 1 г $V_{пор}$, был рассчитан по формуле (7.4) с использованием данных таблицы 7.5:

$$V_{пор} = m_0 \cdot V_{P/P0}, \quad (7.4)$$

где m_0 – масса навески образца геполимерного пенобетона, г;

$V_{P/P0}$ – объем пор в навеске образца с массой 1 г, см^3.

Объем образца-навески $V_{обр}$ с массой в 1 г был рассчитан по формуле (7.5):

$$V_{обр} = \frac{1}{\rho_{ср}} \quad (7.5)$$

Особенностью метода адсорбции-десорбции азота является определение пористости преимущественно в наноразмерном диапазоне. По этой причине осуществление прямого сравнительного анализа значений расчетной и аналитической пористости не имеет смысла, поскольку в значениях расчетной пористости учтены поры во всем размерном диапазоне.

В то же время, одной из задач данного исследования было определение степени корреляции между средней плотностью экспериментальных составов пенобетона и их значениями пористости, полученными расчетным путем и аналитически с помощью метода БЭТ. Кроме того, среди поставленных задач было установить влияние высокотемпературной обработки на пористость и среднюю плотность экспериментальных составов.

Анализ полученных данных расчётной истинной плотности, а также расчетных и аналитических показателей пористости для разных температурных условий (таблица 7.6) показал, что значения расчетной пористости для геополимерных пен на основе золы-уноса и перлита сопоставимы между собой и колеблются в пределах от 51 до 71 %. Однако, значения нанопористости в модифицированных перлитовых составах до 3 раз превышают аналоги на основе золы-уноса.

Кроме того, следует отметить, что высокотемпературная обработка ячеистых геополимерных систем на основе золы-уноса, в целом, приводит к снижению средней плотности, увеличению общей пористости, но, в тоже время, к снижению нанопористости. Это может быть связано с тем, что в процессе высокотемпературного воздействия имеют место фазовые и структурные трансформации, способствующие переходу части пор нанометрового диапазона в область бóльших величин.

Кроме того, полученные экспериментальные данные (таблица 7.6) демонстрируют различия в значениях пористости при низко- и высокотемпературной обработке в обоих случаях: определенных расчетным методом и с помощью аналитического оборудования. На рисунках 7.12 и 7.13 представлен характер корреляционных зависимостей средней плотности от расчетной и аналитической (определенной по методу БЭТ) величин пористости для экспериментальных составов геополимерного пенобетона.

Таблица 7.6 – Значения пористости образцов геополимерного пенобетона

Состав*	Истинная плотность, кг/м^3	Средняя плотность, кг/м^3		Расчетная пористость, %		Нанопористость согласно методу БЭТ, %	
		До ТО	После ТО	До ТО	После ТО	До ТО	После ТО
На основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС							
1	1550	728	585	53,0	62,2	0,177	0,0037
2	1840	629	541	51,3	60,3	1,19	0,169
3	1710	583	520	66,6	73,3	0,263	0,096
4	1690	510	604	62,2	70,6	0,456	0,087
На основе перлита Мухор-Талинского месторождения							
1	1856	660	–	64,0	–	0,122	–
2	2146	599		59,4		3,02	
3	2015	503		62,8		0,76	
4	1994	488		71,3		1,06	

*1 – Контрольный (немодифицированный) состав; 2 – ПЦ-модифицированный состав; 3 – К-модифицированный состав; 4 – МК-модифицированный состав

Характер зависимости, отраженной на рисунке 7.12 показал, что значения расчетной пористости имеют высокую степень корреляции со средней плотностью экспериментальных составов геополимерных пен как при низкотемпературной (R^2=0,90), так и при высокотемпературной (R^2= 0,969) обработках. В обоих случаях корреляционная зависимость «средняя плотность – расчетная пористость» лучше всего описывается полиномиальной функцией.

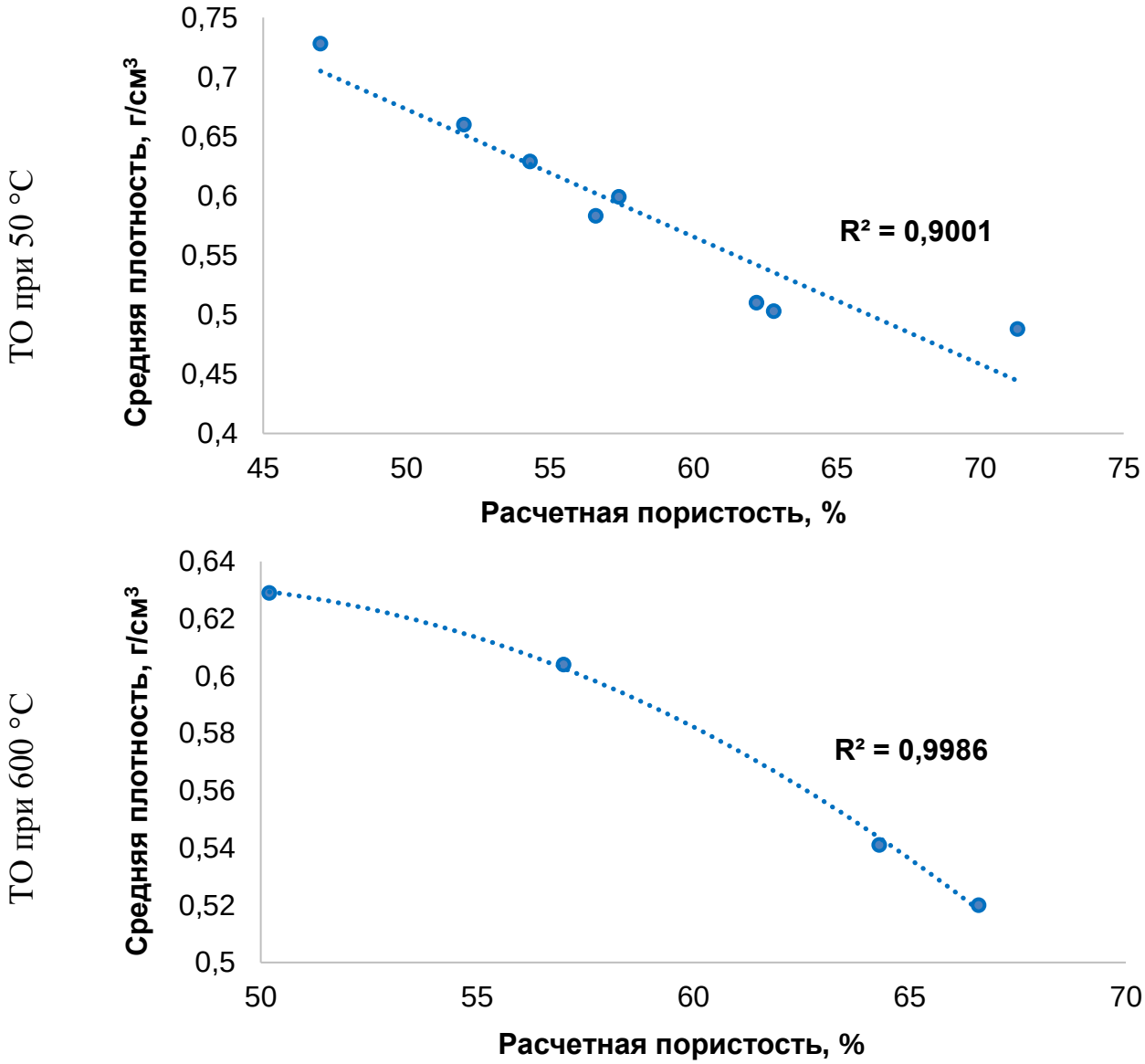


Рисунок 7.12 – Корреляция между средней плотностью и расчетной пористостью для геополмерных пенобетонов

В то же время, анализ характера связи между средней плотностью и нанопористостью, измеренной с помощью метода БЭТ (рисунок 7.13), позволяет выявить значительно более низкие показатели корреляционной зависимости в обоих слу-

чаях: при низко- и высокотемпературной обработке: R^2=0,319 и R^2=0,603, соответственно.

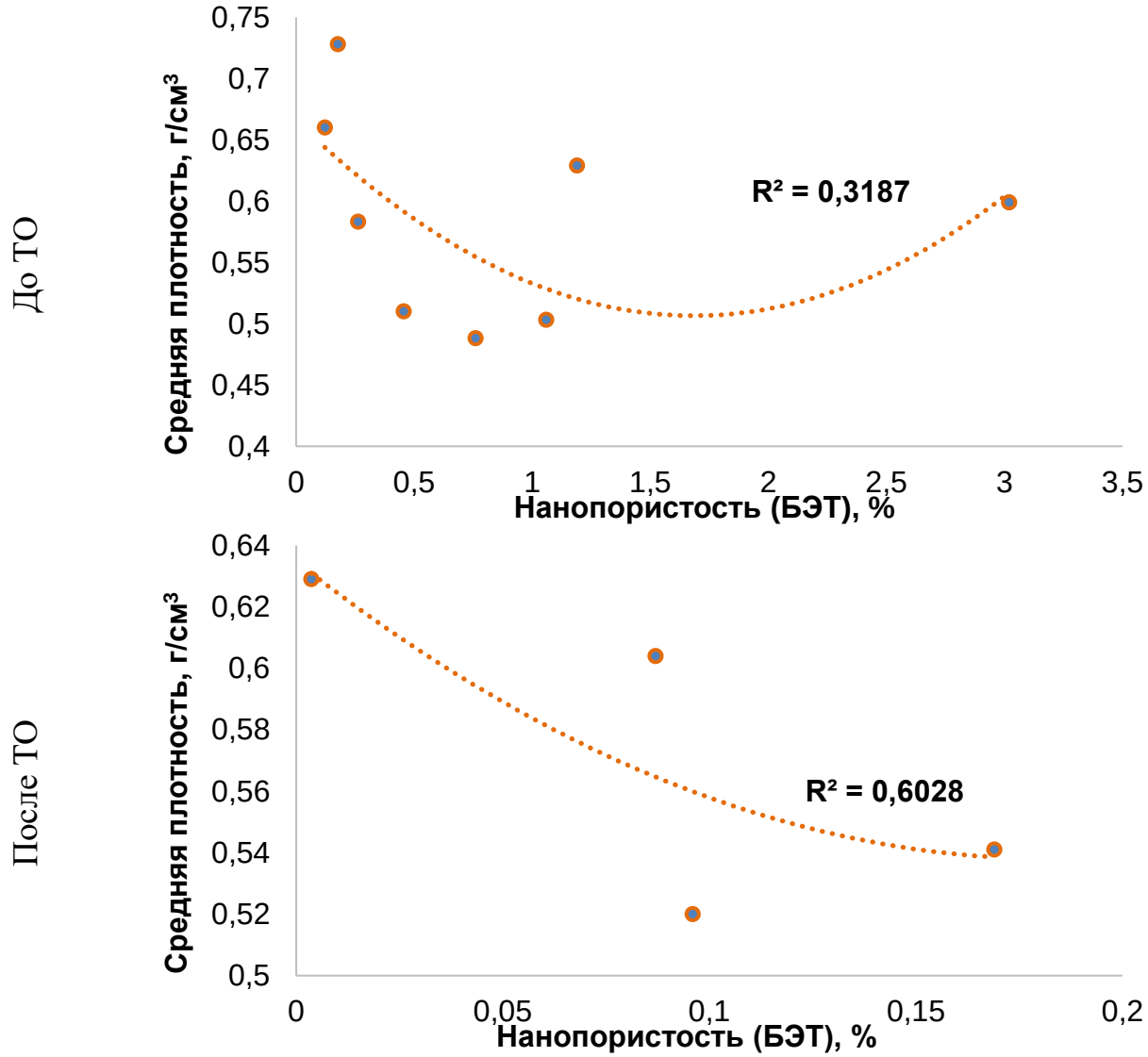


Рисунок 7.13 – Корреляция между средней плотностью и нанопористостью, измеренной с помощью метода БЭТ

Вероятно, столь низкая степень корреляционной зависимости может быть ассоциирована не только с ограниченным размерным диапазоном измерения аналитического инструментария, но и с преобладанием в исследуемых ячеистых геополимерных структурах закрытых пор, которые не учитываются при использовании БЭТ-метода.

Таким образом, сравнительный анализ корреляции между показателями средней плотности и расчетной пористости продемонстрировал очевидное преимущество использования расчетного метода по сравнению с аналитическим методом БЭТ с точки зрения степени точности получаемых результатов.

Таблица 7.7 – Свойства геополимерного пенобетона в зависимости от состава

№ п/п	Состав геополимерного пенобетона на 1 м^3 сырьевой смеси, кг							Характеристики геополимерного пенобетона						
	Зола-уноса	Минеральный модификатор			NaOH	Вода	Пенообразователь (Biofoam)	Средняя плотность, кг/м^3	Марка по плотности*	Предел прочности при сжатии, МПа	Класс по прочности*	Коэффициент тепло-проводности, Вт/м·°С	Усадка при высыхании, мм/м	Расчетная пористость, %
		ПЦ	К	МК										
На основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС														
1	389,5	–	–	–	58,4	277,8	1,2	728	D800	3,08	B3	0,112	2,2	53
2	235,8	26,2	–	–	50,4	314,5	1,1	629	D700	4,37	B3	0,164	1,2	51,3
3	198,3	–	22,5	–	46,7	314,8	1,0	583	D600	3,60	B2,5	0,110	1,5	66,6
4	141,4	–	–	15,7	40,9	310,1	0,9	510	D600	2,44	B1,5	0,104	1,8	62,2
На основе перлита Мухор-Талинского месторождения														
1	389,0	–	–	–	35,6	234,3	1,1	660	D700	2,83	B2	0,109	2,0	64
2	267,0	29,5	–	–	32,3	269,5	1,0	599	D600	3,34	B2,5	0,132	1,3	59,4
3	219,1	–	24,3	–	27,1	231,3	0,8	503	D500	2,57	B2	0,101	1,9	62,8
4**	195,0	–	–	21,6	26,3	244	0,8	488	D500	1,00	B0,75	0,09	2,3	71,3
*Согласно ГОСТ 25485-2019: для конструкционно-теплоизоляционных бетонов								–	D500–D900	–	≥B1	0,12–0,18	≤ 3	–

**Состав пенобетона на основе перлитового ГПВ, модифицированного метакаолином, не удовлетворяет требованиям ГОСТ 25485-2019

В результате серии проведенных экспериментальных исследований разработаны составы пенобетона на основе немодифицированного и модифицированного геополимерного вяжущего. Основные качественные характеристики полученных ячеистых композитов и их соответствие нормативным документам представлены в таблице 7.7. Анализ результатов, отраженных в таблице 7.7, показал, что использование модифицирующих компонентов в составе геополимерной ячеистой сырьевой смеси дает возможность улучшить некоторые эксплуатационные характеристики пенобетона.

Таким образом, на основании экспериментальных данных этого этапа исследований были разработаны составы пенобетона на основе немодифицированных и модифицированных геополимерных вяжущих с марками по плотности D500–D900, с соответствующими классами по прочности В0,75–В3 и показателями по теплопроводности 0,09–0,164 Вт/м·°С, усадкой при высыхании, не более 3 мм/м. Учитывая требования ГОСТ 25485-2019 [460], полученные составы пенобетона (кроме состава 4**) обеспечивают основные эксплуатационные показатели, не выходящие за рамки нормативных требований и соответствуют показателям, предъявляемым к ячеистым бетонам конструкционно-теплоизоляционного назначения.

7.5 Механизм структурообразования геополимерного пенобетона

Как уже было упомянуто в главе 3.6, среди основных задач, решение которых предполагалось при введении в геополимерную систему модифицирующих компонентов, следует отметить следующие:

– повышение эффективности использования алюмосиликатного сырья с низкой реакционной способностью (на примере низкоактивной золы-уноса ТЭС кислого состава и природного перлита);

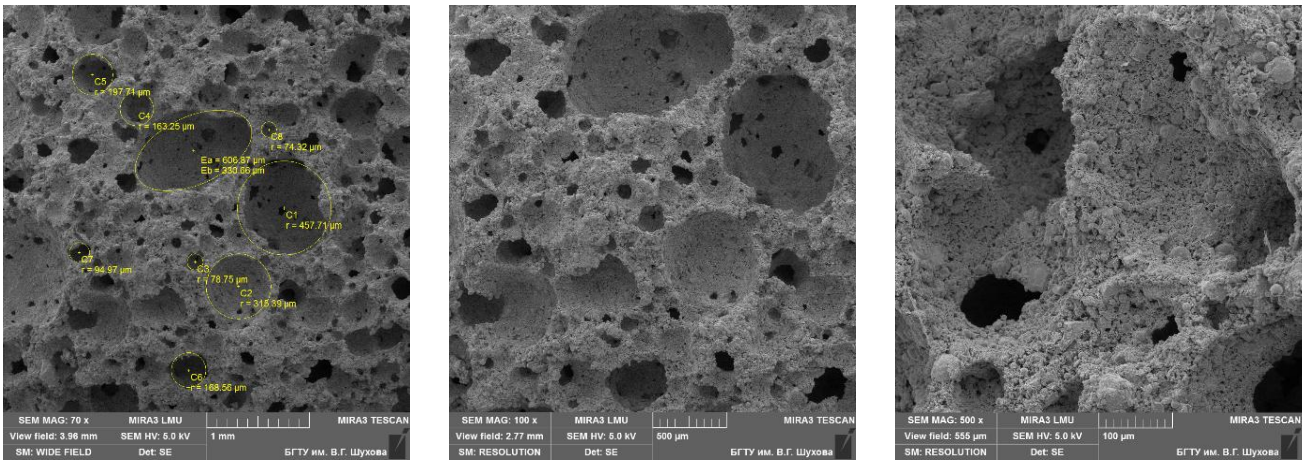
– приобретение у геополимерных систем и композитов на их основе новых (заданных) характеристик или улучшение имеющихся.

Данный этап исследования ориентирован на установление особенностей формирования поровой структуры геополимерных ячеистых композитов в зависимости от их компонентного состава. Для его реализации был проведен РЭМ-анализ

поровой структуры оптимальных составов геополимерного пенобетона, подобранных в главе 7.4, с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

7.5.1 Микроструктура геополимерного пенобетона на основе алюмосиликатов аморфной структуры

Проведенный микроструктурный анализ пенобетонных образцов на основе модифицированных геополимерных вяжущих с использованием трех видов модифицирующих минеральных компонентов, продемонстрировал существенные отличия как от немодифицированной пенобетонной системы (рисунок 7.14), так и различия в зависимости от вида минерального модификатора (рисунки 7.15–7.17).



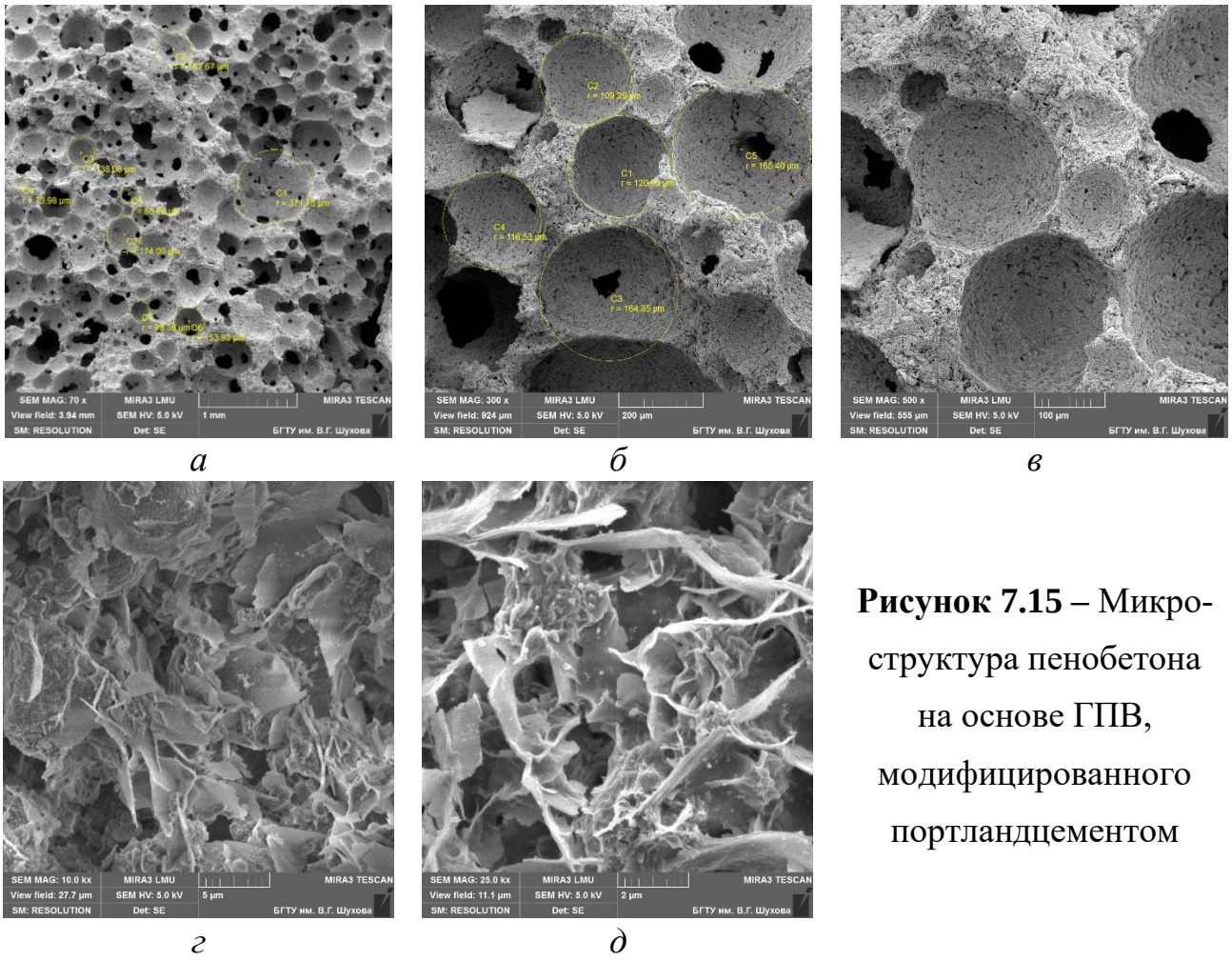
а *б* *в*

г *д*

Рисунок 7.14 – Микроструктура пенобетона на основе немодифицированного ГПВ

Так, анализируя микроструктуру пенобетона на немодифицированном вяжущем, с точки зрения морфологии следует отметить полимодальность пор по раз-

меру, радиус которых варьируется от 70 до 600 мкм. При этом отчетливо просматривается довольно рыхлая структура каркаса. С точки зрения минералообразования, на микрофотографиях с более крупным разрешением можно наблюдать продукты геополимеризации в виде преимущественно глобулярной аморфной массы (рисунок 7.14, г, д), сферические формы непрореагировавшей золы-уноса, а также значительную долю гидрокарбоната натрия в виде игольчатых кристаллических образований, (рисунок 7.14, г), как индикатора непрореагировавшего щелочного активатора. При этом отчетливо видна крайне слабая адгезия компонентов системы между собой.



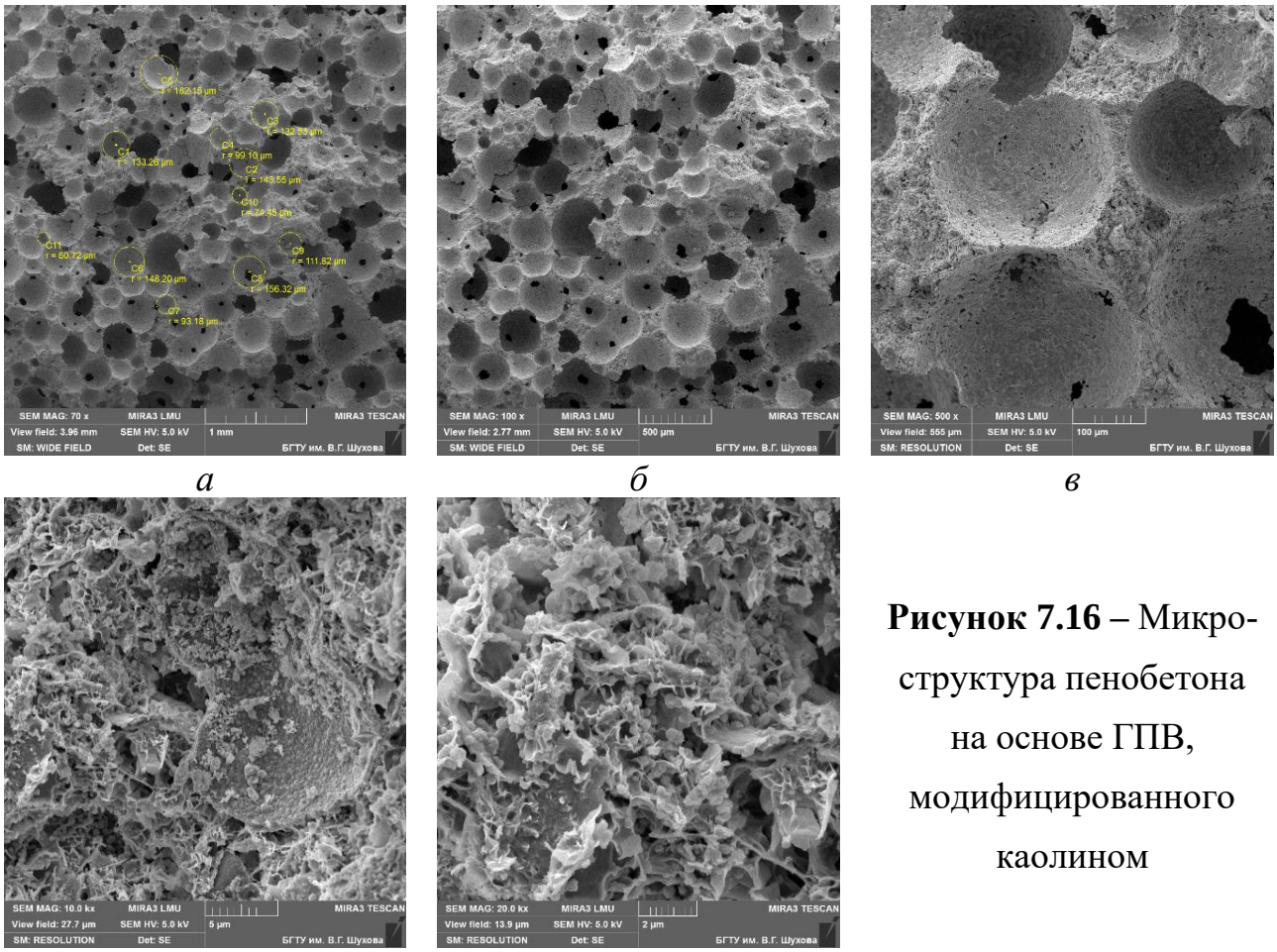
а *б* *в*

г *д*

Рисунок 7.15 – Микроструктура пенобетона на основе ГПВ, модифицированного портландцементом

Совершенно иной пейзаж прослеживается для ячеистобетонной структуры, модифицированной портландцементом (рисунок 7.15). В данном случае имеет место более равномерное распределение пор и по объему, и по размерам: размерный диапазон более узкий и варьируется от 80 до 370 мкм. Преобладающий средний

размер пор колеблется в довольно узком диапазоне: 120–150 мкм. Для этой композиции характерна более плотная структура, лучше выражены границы межпоровых перегородок (рисунок 7.15, б, в). Система состоит преимущественно из замкнутых пор. Очевидных трещин и нарушений в межпоровых перегородках не наблюдается.



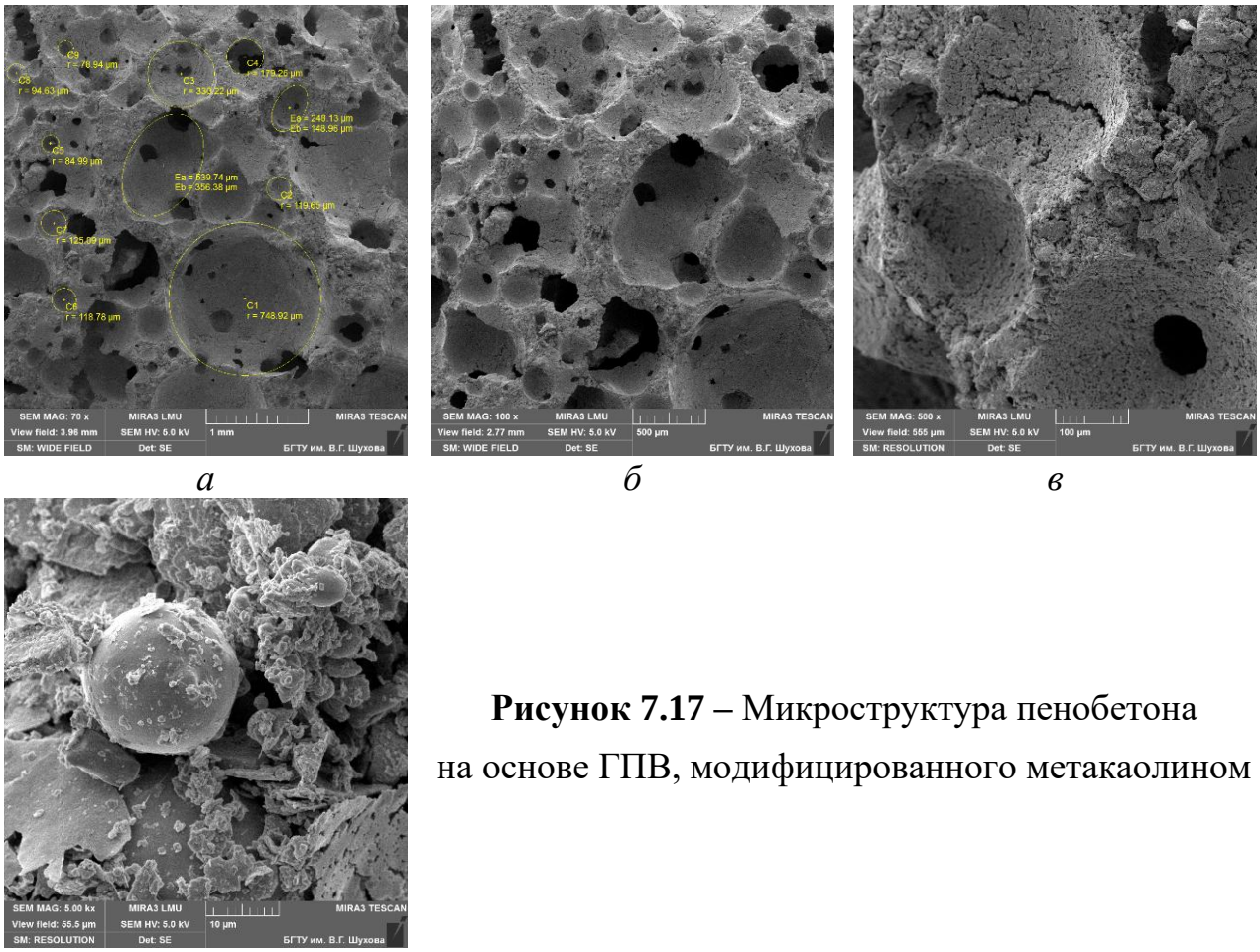
а *б* *в*

г *д*

Рисунок 7.16 – Микроструктура пенобетона на основе ГПВ, модифицированного каолином

Акцентируя внимание на морфологии и минерально-фазовых особенностях ПЦ-модифицированной ячеистой структуры, следует отметить крупные пластинчатые образования (более 5 мкм), вероятнее всего, относящиеся к C-S-H (гидросиликаты кальция) фазам, как продуктам гидратации портландцемента. В свою очередь, более крупные C-S-H-пластины густо заселены типичными элементами значительно меньшего размера: продуктами процесса геополимеризации, которые представляют собой образования глобулярной морфологии, типичные для минералов группы цеолита, а также аморфные скопления хаотичной формы. На РЭМ-снимках этой ячеистой системы отдельные частицы золы-уноса не просматриваются, а также фиксируется более высокая степень контактирования составляющих

элементов между собой.



а *б* *в*

г

Рисунок 7.17 – Микроструктура пенобетона на основе ГПВ, модифицированного метакаолином

Анализируя ячеистую систему, содержащую в своем составе каолин в качестве модификатора (рисунок 7.16, а, б), можно отметить, что для нее прослеживается аналогичный характер микроструктуры с ПЦ-модифицированным аналогом, с точки зрения структуры пор: по форме, размеру и степени равномерности распределения по объему (рисунок 7.16, а, б).

Однако, количество сквозных и сообщающихся пор в каолин-модифицированном композите значительно меньше. В данном случае средний поровый размер колеблется в пределах 150 мкм. При более высоком разрешении (рисунок 7.16, г, д) можно наблюдать область с хорошей степенью взаимодействия составляющих сырьевых компонентов, о чем свидетельствуют реликтовые формы зол-уноса в виде полусфер, которые выступают в качестве подложек для глобулярных новообразований с размером порядка 500 нм (предположительно, цеолитовой группы), а также пластинчатых агрегатов, которые могут относиться к частицам не полностью

прореагировавшего каолинита. Плотность и степень химического взаимодействия компонентов между собой также достаточно высоки, как и в случае с портландцементным модификатором.

В свою очередь, пенобетонная структура с использованием метакаолина на макроуровне идентична структуре на основе немодифицированного геополимерного вяжущего. Морфология пор нарушена, их распределение по объему носит хаотичный характер, размерный диапазон колеблется от 80 до 750 мкм. Хорошо просматривается довольно высокая степень рыхлости структуры, а также размытые границы межпоровых перегородок (рисунок 7.17, б, в). Рыхлая структура также просматривается и при более высоком разрешении, где встречаются отдельные непрореагировавшие частицы золы-уноса (рисунок 7.17, г).

Однако, в отличие от немодифицированной системы, в данном случае отсутствуют кристаллы непрореагировавшей с алюмосиликатными компонентами щелочи NaOH (натриевые карбонаты и гидрокарбонаты), а также наблюдается значительная доля рентгеноаморфного вещества, как доказательство протекания процессов геополимеризации.

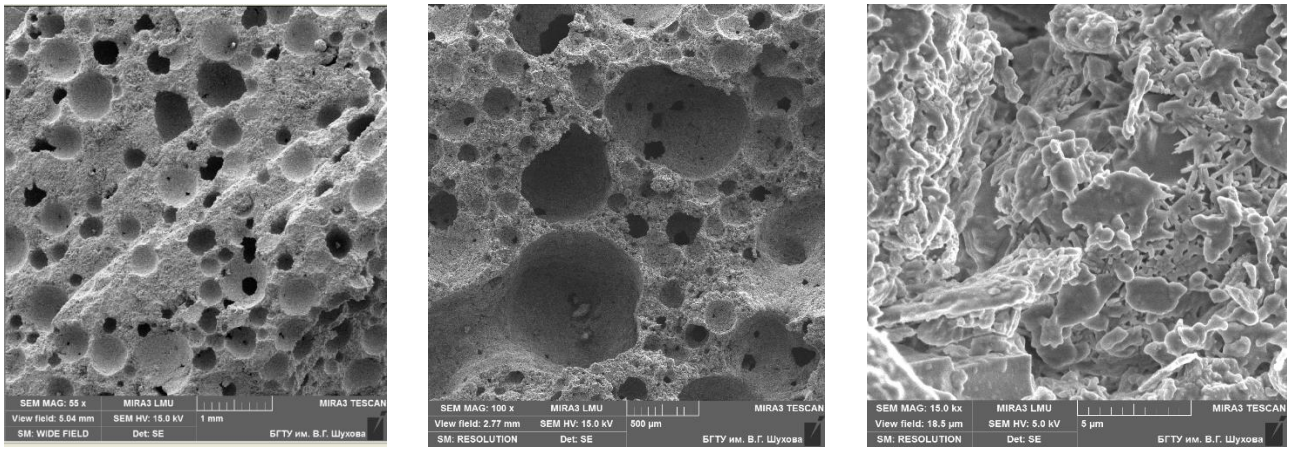
7.5.2 Микроструктура геополимерного пенобетона на основе алюмосиликатов скрытокристаллической структуры

Сравнительный анализ ячеистых структур геополимерных образцов на основе золы-уноса и перлита, в целом показал схожие характеристики, с точки зрения поровых параметров, таких как форма, размер и распределение пор по объему матрицы, а также морфологических особенностей и активности формирования новообразующихся фаз.

Так, структура немодифицированного перлитового пенобетона характеризуется большим количеством средних и мелких пор закрытого и открытого характера (рисунок 7.18, а, б), находящихся в размерном диапазоне 100–500 мкм, как и в случае с аналогом на основе золы (рисунок 7.14, а–в). Однако для перлитовой ячеистой системы не типично присутствие рваных пор.

Анализируя морфологический характер новообразований (рисунок 7.18, в), следует отметить более компактную структуру, а также значительно более высокую

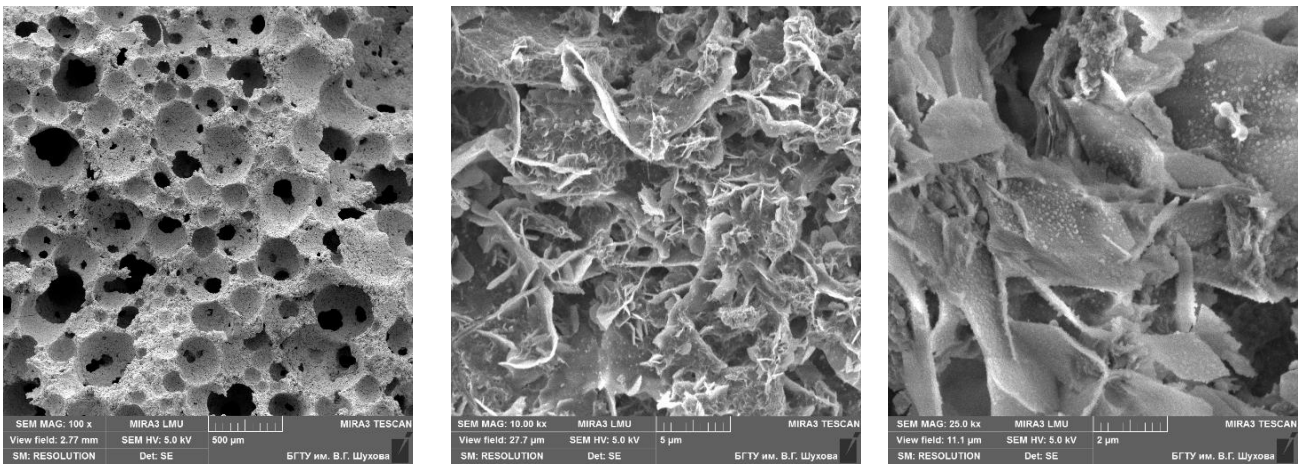
долю аморфной субстанции (в сравнении с аналогом на основе золы, рисунок 7.14, г, д), ассоциированной с продуктами непосредственного геополимерного синтеза.



а *б* *в*

Рисунок 7.18 – Микроструктура пенобетона
на основе немодифицированного перлитового ГПВ

В свою очередь, для поровой структуры перлитового ГПВ (узкий диапазон распределения пор с присутствием рваных вариаций), модифицированного портландцементом (рисунок 7.19, а), а также продуктов фазообразования (четко выраженный каркас из пластинчатых C-S-H фаз с прослойками аморфной геополимерной субстанции) в этой системе (рисунок 7.19, б, в), прослеживается высокая степень идентичности с аналогичными параметрами для ПЦ-модифицированной композиции на основе золы-уноса (см. рисунок 7.15).



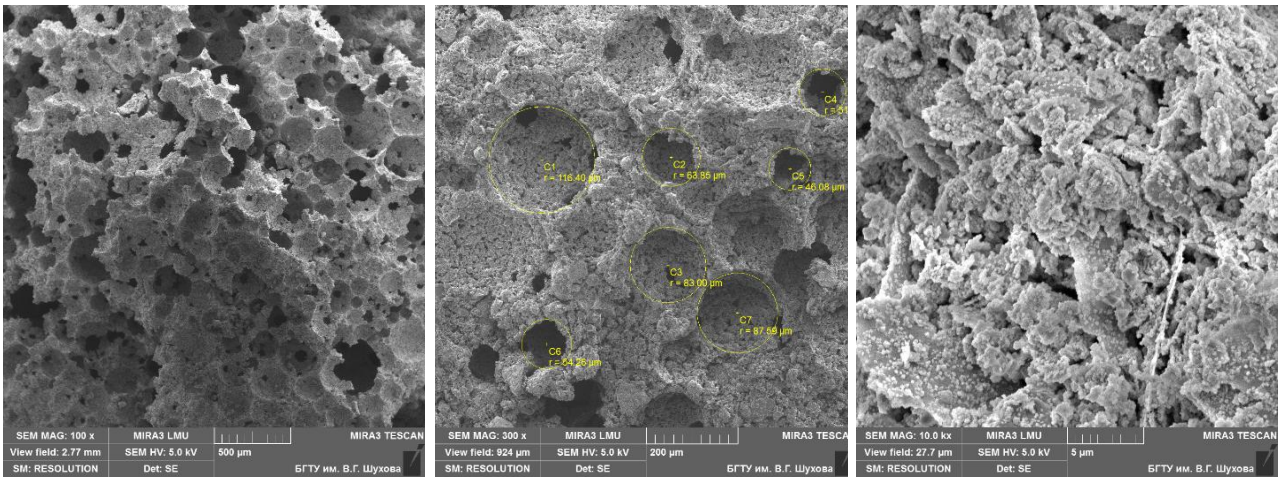
а *б* *в*

Рисунок 7.19 – Микроструктура пенобетона на основе перлитового ГПВ,
модифицированного портландцементом

Идентичность поровой структуры по характеру распределения пор, их форме

(присутствие сквозных и рваных пор) и размеру (основной размерный диапазон приходится на 50–200 мкм) для перлитового ГПВ, модифицированного каолином (рисунок 7.20, а, б) и аналога на основе золы (рисунок 7.16) также отчетливо прослеживается.

При этом, с точки зрения новообразованных фаз, если в зольной системе преобладает аморфная субстанция, как продукт геополимеризации, то в перлитовом аналоге наблюдается значительно более высокая доля образований сферической формы, которые следует отнести к формированиям цеолитовой группы – кристаллическим продуктам геополимеризации (рисунок 7.20, в).



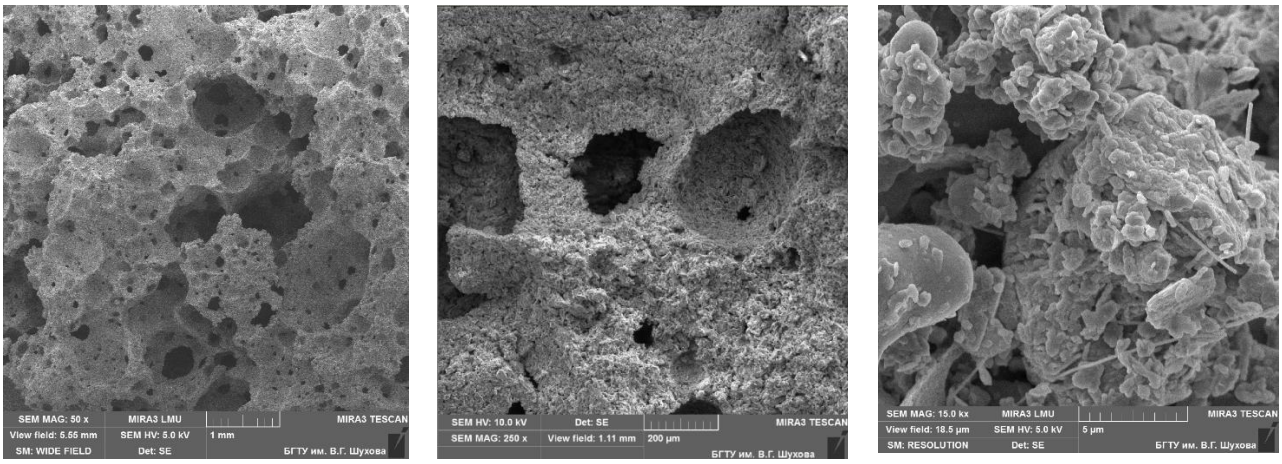
а *б* *в*

Рисунок 7.20 – Микроструктура пенобетона на основе перлитового ГПВ, модифицированного каолином

Ячеистая структура перлитового ГПВ, модифицированного метакаолином характеризуется наиболее широким разбросом пор по размеру: от 70 мкм до 1 мм, а также анизометричностью их формы (рисунок 7.21, а) среди рассматриваемых перлитовых систем. При этом, несмотря на весьма рыхлую структуру, можно наблюдать продукты геополимеризации в виде оморфизованных областей, покрывающих непрореагировавшие пластинки метакаолина (рисунок 7.21, в). Однако, описанные характеристики метакаолин-модифицированной перлитовой системы вполне сопоставимы с аналогом на основе золы-уноса (рисунок 7.17).

Таким образом, на основании микроструктурного анализа были предложены механизмы формирования поровой структуры в пенобетонной геополимерной системе на основе матричных алюмосиликатов аморфной и скрытокристаллической

структур.



а *б* *в*

Рисунок 7.21 – Микроструктура пенобетона на основе перлитового ГПВ, модифицированного метакаолином

Особенности формирования поровой структуры геополимерного пенобетона состоят в модифицирующем характере используемых минеральных компонентов, проявляющемся по-разному в зависимости от типа модификатора. При этом важно отметить, что особенности поведения используемых модифицирующих агентов в обеих ячеистых системах: на основе золы-уноса и перлита идентичны между собой и могут быть описаны следующими принципами структурообразования:

Введение портландцемента позволяет реализовать два процесса при формировании поровой структуры:

– за счет более коротких сроков схватывания и твердения цементная составляющая обеспечивает минимальную начальную прочность, необходимую для сохранения целостности первоначального состояния пеномассы;

– за счет возможности самостоятельного твердения портландцемента в системе реализуется одновременно два механизма твердения – гидратационный и полимеризационный, что обеспечивает синергетический эффект при структурообразовании порового каркаса и приводит к повышению его качества.

Введение добавок каолина и, в меньшей степени метакаолина, за счет более высокой реакционной способности в высокощелочной среде (в частности, при низких температурах твердения) позволяет повысить раннюю прочность формирующегося ячеистого каркаса, а также повысить эффективность протекания реакций геополимеризации.

7.6 Выводы к главе 7

1. Установлено, что синтетический пенообразователь в высокощелочной среде (pH=12,6), моделирующей рабочую реакционную среду геополимерного вяжущего, не образует пеномассу (кратность равна 1) по сравнению с пеномассой, формируемой в нейтральной среде (кратность достигает 47), что объясняет эффективность применения белкового пенообразователя и нецелесообразность применения синтетического пенообразователя в высокощелочных геополимерных системах. Выявлено, что при использовании белкового пенообразователя, пеномасса в обеих рабочих средах характеризуется одинаковой кратностью (кратность достигает 10). Установлена зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ), как основного показателя максимально возможной кратности пены, зависящего от типа пенообразователя и вида рабочей среды путем измерения поверхностного натяжения растворов. Для пенообразователя белкового типа выявлено, что ККМ в высокощелочной среде наступает при более низких концентрациях (3 %) по сравнению с нейтральной средой (4,5 %). Для синтетического пенообразователя ККМ достигает при концентрации пенообразователя от 6 % и выше. Установлено влияние pH среды на эффективность пенообразователей разной природы: синтетический пенообразователь в высокощелочной среде не образует пены, проявляя стерический эффект; белковый пенообразователь в щелочной среде образует пену средней кратности в результате эффекта омыления.

2. Анализ структурно-механических и рецептурно-технологических особенностей геополимерных пенобетонных смесей и готовых изделий, полученных пятью различными способами последовательности введения компонентов (золауноса, щелочь, пенообразователь и вода) позволил проранжировать их по повышению эффективности в следующей последовательности: *Способ 4 → Способ 5 → Способ 1 → Способ 3 → Способ 2*.

3. Установлен эффект загущения белкового пенообразователя, проявляющийся в повышении нулевой эффективной вязкости при увеличении концентрации пенообразующего агента. Однако это увеличение не значительно, и максимальные значения эффективной вязкости не превышают 20 Па·с. На основании этого можно

говорить о технологической пригодности разрабатываемых ячеистобетонных геополимерных систем и возможности их применения в реальных условиях эксплуатации.

4. При определении пористости геополимерных ячеистых систем было установлено преимущество использования расчетного метода по сравнению с аналитическим методом БЭТ с точки зрения степени точности получаемых результатов.

5. Разработаны составы пенобетона на основе модифицированных геополимерных вяжущих с марками по плотности D500–D800, с соответствующими классами по прочности В0,75–В2,5 и показателями по теплопроводности 0,09–0,164 Вт/м·°С, усадкой при высыхании не более 3 мм/м. Полученные составы пенобетона обеспечивают основные эксплуатационные показатели, не выходящие за рамки нормативных требований.

6. На основании микроструктурного анализа были предложены механизмы формирования поровой структуры в пенобетонной геополимерной системы. Введение портландцемента позволяет реализовать два процесса при формировании поровой структуры: за счет более коротких сроков схватывания и твердения цементная составляющая обеспечивает минимальную начальную прочность, необходимую для сохранения целостности первоначального состояния пеномассы; за счет возможности самостоятельного твердения портландцемента в системе реализуется одновременно два механизма твердения – гидратационный и полимеризационный, что обеспечивает синергетический эффект при структурообразовании и приводит к повышению ее качества. Введение добавок каолина и, в меньшей степени метакаолина, за счет более высокой реакционной способности в высокощелочной среде, а также высокой дисперсности позволяет повысить раннюю прочность формирующегося ячеистого каркаса, а также повысить эффективность протекания реакций геополимеризации.

8 ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ (ТЭО) ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

8.1 Концепция контроля качества геополимерного вяжущего и бетонов на его основе

Для совершенствования существующих и разработки новых технологий производства высококачественных строительных материалов, как правило, требуется обеспечение полного мониторинга всего технологического процесса. Для этого следует применять как традиционные, так и современные методы контроля, позволяющие комплексно оценивать качество на всех этапах производства.

В этой связи важной задачей становится подбор базовых методов-аналогов, которые помогут определить ключевые показатели-индикаторы качества для геополимерных вяжущих, а также установить для них соответствующие нормы и требования. Это позволит обеспечить высокое качество материалов и изделий, создаваемых на основе ГПВ.

Отличительной чертой производства строительных материалов из геополимерных вяжущих является то, что этап получения самого вяжущего продукта обязательно встроен в технологический процесс конечного материала/изделия, в отличие от традиционных композитов, где вяжущие (например, портландцемент или гипсовое вяжущее) являются отдельно получаемыми сырьевыми компонентами, готовыми для дальнейшего производства строительных продуктов на их основе. В этой связи при реализации «портландцементной» или «гипсовой» технологии параметры контроля вяжущей субстанции и качества готовой продукции контролируются сепаративно, на разных производствах.

При этом, для данных вяжущих систем имеются соответствующие адаптированные для них стандартные методы контроля. А в случае с «геополимерной» технологией, в силу необходимости получения вяжущего и продукции на его основе в цепи единого технологического процесса, а также из-за невозможности интерполя-

ции существующих традиционных методов контроля для ГПВ, на первом этапе исследования был проведён обзорный анализ основных параметров-индикаторов качества для существующих на сегодняшний день вяжущих и, таким образом, подобраны методы испытаний, наиболее подходящие для геополимерных систем (см. глава 2.6). На основе этого анализа и с учётом специфики синтеза ГПВ была предложена схема / концепция (рисунок 8.1) мониторинга их свойств для обеспечения качества выпускаемой продукции, опубликованная в работах [461, 462].

Разработанная концепция контроля предусматривает классификацию методов испытаний по степени их применимости для геополимерных вяжущих, отраженную на рисунке 8.2. Согласно данной классификации, преобладающая доля базовых параметров, подлежащих контролю для оценки качества геополимерных вяжущих / материалов либо может реализовываться в соответствии с уже существующими методиками (согласно данным главы 2.6, рисунки 2.14–2.17), либо с незначительными допусками на специфические особенности структурообразования этого класса неорганических систем. Именно благодаря этим особенностям геополимерного синтеза, методы контроля определения прочностных характеристик и плотности ГПВ требуют разработки новых подходов.

Так, в аспекте контроля прочностных параметров для консолидированных геополимерных вяжущих (и композитов на их основе) важно учитывать тот факт, что скорость процесса структурообразования в геополимерных системах в значительной степени зависит от природы алюмосиликатного компонента и типа щелочного активатора. В естественных (атермальных) условиях этот процесс протекает довольно медленно, и твердение, а также набор прочности композита при низких температурах может продолжаться несколько месяцев, что не может в полной мере отвечать требованиям производителя и потенциального потребителя. В связи с этим для активации процессов геополимерного синтеза, а также его интенсификации во временно́м диапазоне, как правило, применяется предварительная 24-часовая выдержка в естественных условиях с последующей термической сушкой (т.е. при минимальной влажности окружающей среды) при температуре 40–90 °C. Подобные термодинамические условия консолидации способны обеспечить твердеющей геополимерной системе основной потенциал прочности за наиболее короткое время.

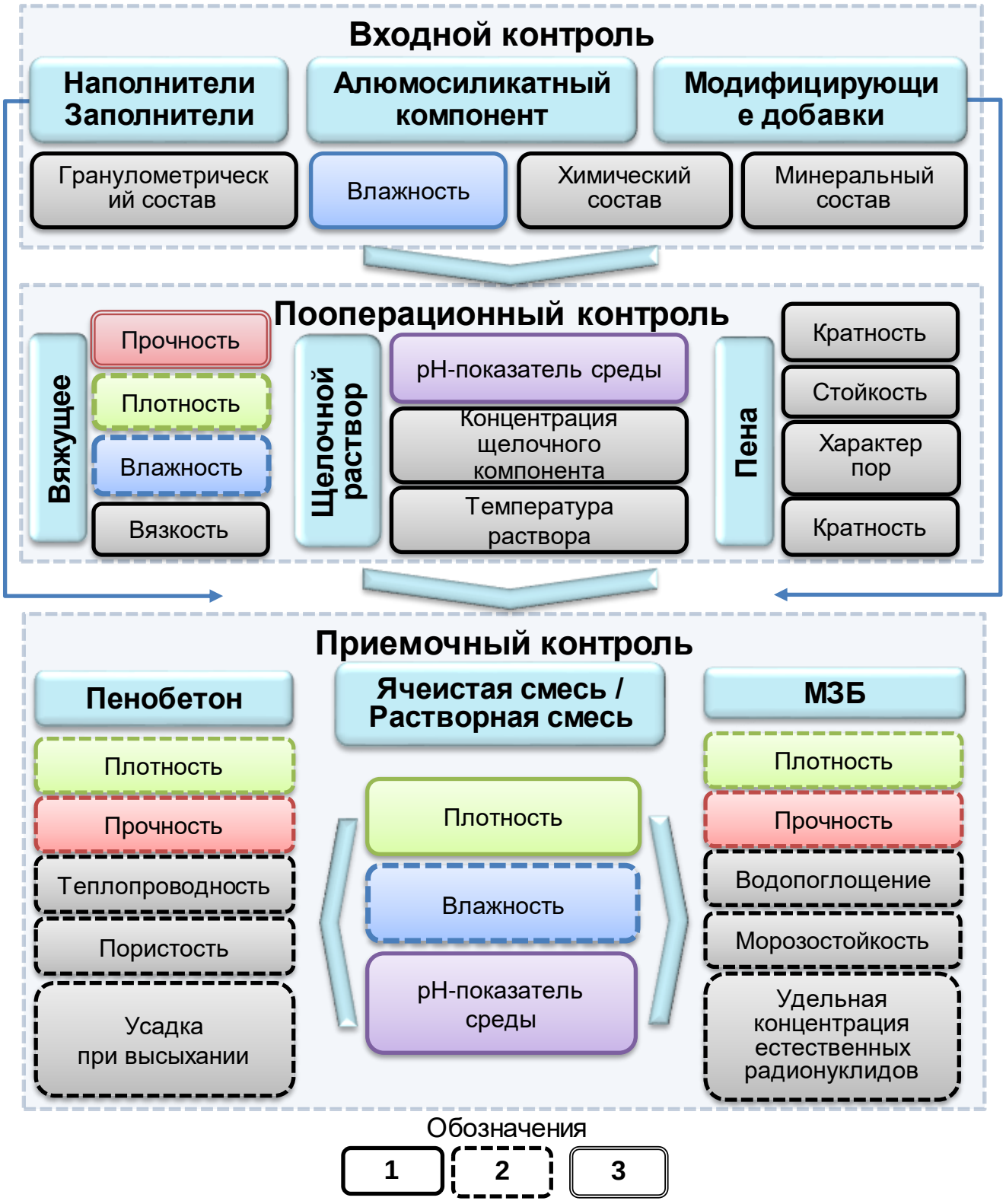


Рисунок 8.1 – Концепция пооперационного контроля качества геополимерного вяжущего и бетонов на его основе:

1 – методы испытаний, позволяющие проводить контроль параметров без внесения корректировок; 2 – требующие незначительных изменений с учетом специфики вяжущих систем; 3 – требующие полной корректировки с учетом специфики вяжущих систем

С точки зрения временно́го контроля динамики развития прочности геополимерного каркаса, а также с позиции формы и габаритных размеров экспериментальных образцов, наиболее подходящим нормативным документом в данном случае представляется ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний» [372], применяемый для портландцемента. В соответствии с этим стандартом готовятся призмы геополимерных паст размером 40×40×160 мм, для которых осуществляется определение прочностных показателей (на сжатие и изгиб) после 3, 7 и 28 суток твердения. Контрольная точка в возрасте 3-х суток консолидации отображает наиболее ранние из возможных (с учетом подобранного режима твердения геополимерных вяжущих систем, представленного на рисунке 4.13, глава 4.2) прочностные характеристики ГПВ. В свою очередь, завершающая точка контроля прочности в возрасте 28 суток для затвердевших геополимерных паст установлена на основании экспериментально полученных данных кинетики набора прочности во времени для исследуемых в рамках диссертационной работы ГПВ (см. рисунок 4.12, глава 4.2).

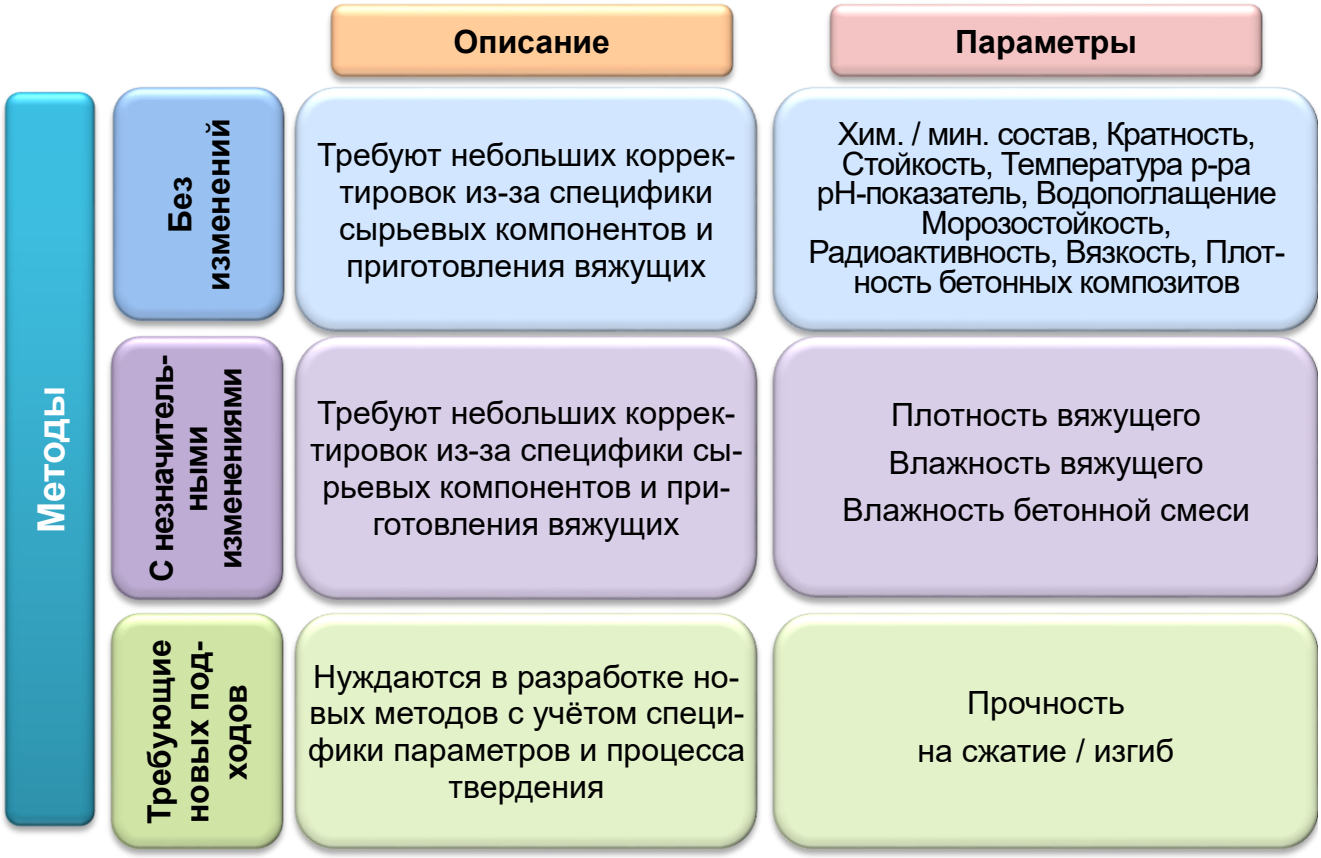


Рисунок 8.2 – Классификация методов испытаний для геополимерных вяжущих

На следующем этапе данного исследования был проведен анализ базовых эксплуатационных показателей геополимерных вяжущих систем, разработанных в

главах 4 и 5, а также бетонных (плотных и ячеистых) композитов на их основе, разработанных в главах 6 и 7, с целью обеспечения не только качественного, но и количественного мониторинга качества и соответствия как самого вяжущего, так и изделий на его основе существующим нормативным документам, а также предполагаемым условиям эксплуатации. В результате проведенного анализа для базовых контролируемых параметров были установлены минимально допустимые численные нормы и требования для геополимерных вяжущих, обеспечивающие бетонным изделиям на их основе с плотной и ячеистой структурой соответствие нормативной документации (таблица 8.1).

Таблица 8.1 – Базовые параметры, контролируемые при оценке качества геополимерных материалов

№ п/п	Наименование параметра	Единица измерения	Рекомендуемое значение
Для алюмосиликатного сырья			
1	Удельная эффективность естественных радионуклидов	Бк/кг	не более 370
Для вяжущей системы			
1	pH среды	pH	12,5–14
2	Вязкость	Па·с	не менее 23
Для геополимерного камня			
1	Средняя плотность	кг/м^3	1450–2200
2	Предел прочности при изгибе	МПа	не менее 1,7
3	Предел прочности при сжатии	МПа	не менее 6

Таким образом, предложенная концепция контроля качества, а также численные нормы и требования для геополимерных вяжущих могут послужить основой для разработки необходимых нормативно-технических документов для данного класса неорганических материалов. Это позволит обеспечить необходимые условия для производства высококачественных геополимерных строительных изделий в промышленных масштабах, а также расширит возможности для их успешного внедрения на рынок, повышая конкурентоспособность строительной отрасли в нише перспективных «зеленых» композитов.

8.2 Технология производства МЗБ на основе геополимерного вяжущего

По результатам проведённых исследований, а также с учетом особенностей получения геополимерного вяжущего (главы 4 и 5), и специфики формирования плотной структуры геополимерных композитов (глава 6) была разработана концептуальная технологическая схема производства блоков стеновых на основе геополимерного МЗБ (глава 8.2). При проектировании схемы должно быть обращено особое внимание на рациональное решение растворного узла с максимальным использованием объемов сооружений и на максимальную автоматизацию дозирования исходного сырья для обеспечения постоянного состава сырьевой смеси.

Технологическая линия производства камней стеновых на основе геополимерного МЗБ, включает три основных этапа (рисунок 8.3): синтез геополимерного вяжущего, производство растворной смеси МЗБ и получение камней стеновых, а также стандартный этап по расформовке и упаковке изделий.

Все сырьевые компоненты хранятся отдельно. Алюмосиликатное низкокальциевое сырье и мелкий заполнитель содержится в закрытых складах или силосах (1), обеспечивающих сухие условия хранения. Для таких компонентов как минеральные модификаторы и щелочной активатор и вода предусмотрены герметичные контейнеры (2).

Далее, со склада сырьевых компонентов материалы по трубопроводу посредством пневмонасосов или конвейером (5) подаются в расходные бункера (6–10). Для крупноразмерного твердофазного сырья (например, перлита или грубодисперсной золы-уноса) предусмотрена зона измельчения, включающая дробильное (3) и помольное (4) устройства, обеспечивая материалу требуемую дисперсность.

1. *Синтез геополимерного вяжущего*. На стадии получения геополимерного вяжущего параллельно реализуются два процесса: приготовление щелочного раствора и смешение твердофазных компонентов. С помощью весовых дозаторов (12–15), которыми снабжены расходные силоса, подается требуемое количество компонентов. В смесительный барабан (16), снабженных охлаждающим устройством, поступает щелочной компонент и вода, с последующим приготовлением однородного щелочного раствора. В свою очередь, при приготовлении модифицированного ГПВ твердофазные компоненты смешиваются в барабане (17). Далее, через весовые до-

заторы (18, 19) щелочной раствор и твердофазная смесь подаются в горизонтальную мешалку (20).

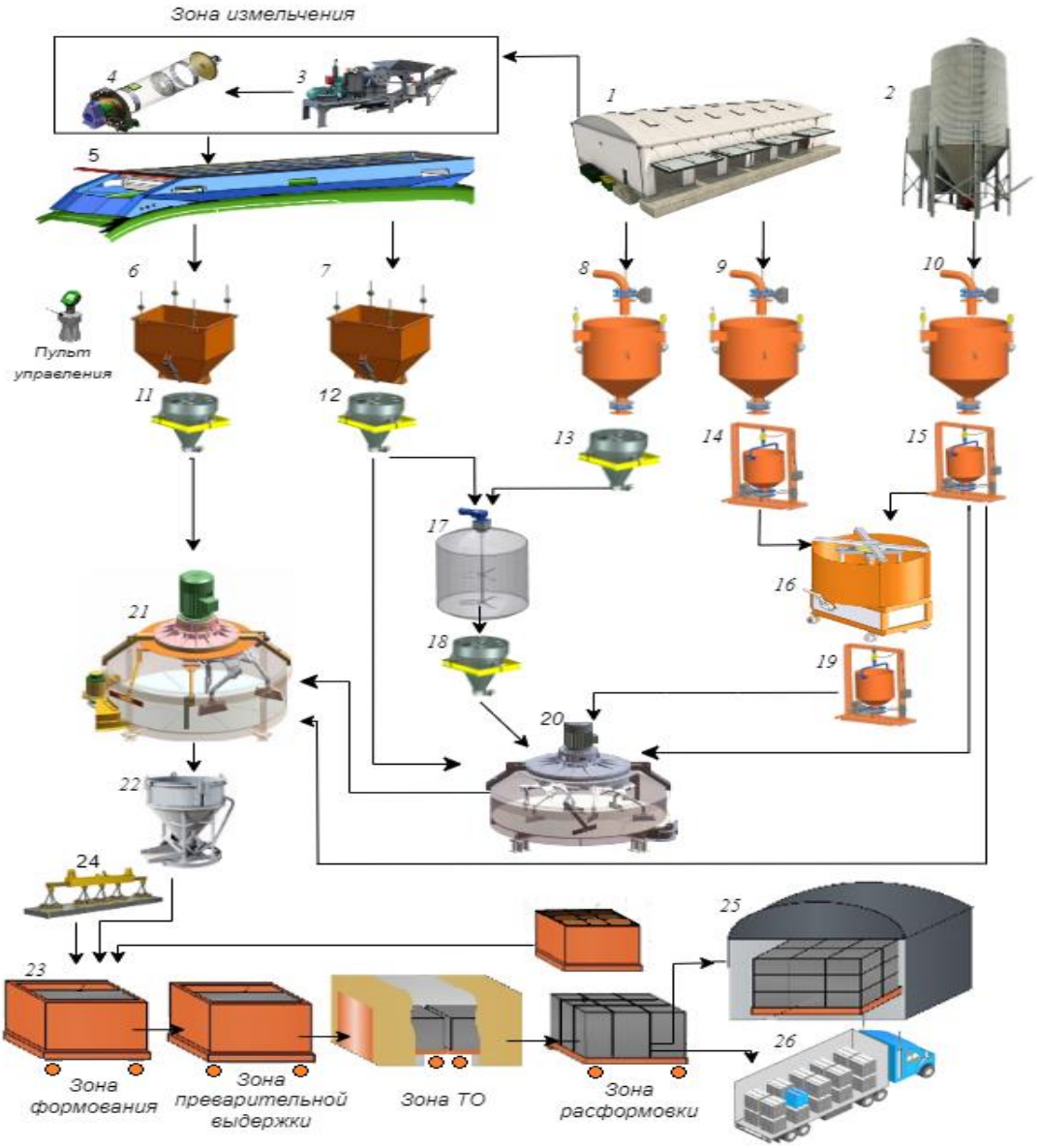


Рисунок 8.3 – Технологическая схема производства камней стеновых:

1 – склад для хранения сырья, 2 – герметичные контейнеры, 3 – дробильное устройство, 4 – помольное устройство, 5 – конвейер для подачи готового сырья, 6–10 – расходные бункера для мелкого заполнителя, алюмосиликатного компонента, минерального модификатора, щелочного активатора и воды, соответственно, 11–15 – весовые дозаторы для мелкого заполнителя, алюмосиликатного компонента, минерального модификатора, щелочного активатора и воды, соответственно, 16 – смеситель для приготовления щелочного раствора, 17 – смеситель для приготовления твердофазной меси вяжущего, 18, 19 – весовые дозаторы для твердофазной смеси и щелочного раствора, соответственно, 20 – смеситель для приготовления геополимерного вяжущего, 21 – смеситель для приготовления растворной смеси, 22 – воронка для подачи готовой МЗБ смеси, 23 – каркас-форма для формования, 24 – траверса с пуансоном, 25 – склад хранения для готовой продукции, 26 – отправка продукции потребителю

В случае приготовления немодифицированного вяжущего, алюмосиликатное сырье, минуя смесительный барабан (17) из расходного бункера сразу подается в мешалку (20). При необходимости, из бункера (10) подается дополнительное количество воды.

2. Производство растворной смеси МЗБ. По достижении гомогенного состояния, готовая геополимерная суспензия из горизонтальной мешалки подается в смеситель (21), куда, в свою очередь, из соответствующего расходного бункера (6) с помощью весового дозатора (11) поступает необходимое количество мелкого заполнителя с последующим смешением вяжущего и заполнителя и приготовлением растворной смеси. На данном производственном этапе из бункера (10) при необходимости поступает дополнительное количество воды.

3. *Получение камней стеновых*. После приготовления готовая растворная смесь через воронку (22), которой снабжен смесительный барабан (21), подается в зону формования, где производственный процесс полностью автоматизирован и цифровизован.

В зоне формования предусмотрено наличие вибростола, на котором предварительно фиксируется сборная форма, в свою очередь, состоящая из поддона и каркаса, разделенного на ячейки требуемых размеров. Кроме того, для обеспечения более эффективного уплотнения и равномерного распределения растворной смеси в ячейках каркаса предусмотрено (кроме вибростола) дополнительное поверхностное вибрационное воздействие под давлением, продолжительность которого подбирается с учетом обеспечения выбранной высоты изделия, и, в среднем, составляет 6–10 с.

Так, растворная смесь через воронку (22) подается на вибростол, заполняя каркас-форму (23), где осуществляется одновременное объемное и поверхностное (с помощью верхней траверсы с пуансоном (24)) вибрационное воздействие. После формовочного процесса каркас удаляется, а поддон с готовыми изделиями перемещается на приемный стол с помощью механизма подачи поддонов. Затем, на его место устанавливается новый пустой поддон, после чего цикл повторяется. В свою очередь, манипулятор снимает поддоны с отформованными изделиями с приемного стола и помещает их на подъемное устройство, которое отправляет их в кас-

сеты для 24-часовой выдержки в атермальных условиях (зона предварительной выдержки), после чего следует стадия термической сушки сырцов в зоне ТО. Зона ТО снабжена подъемно-циркулирующим механизмом, посредством которого осуществляется непрерывное перемещение сырцов в камере ТО на протяжении заданного времени, соответствующего оптимально подобранному режиму твердения.

Консолидация заформованных сырцов после предварительной выдержки осуществляется по следующему режиму: *Подъем температуры в камере ТО до 70–80 °С (≈ 2 часа) → Изотермическая выдержка в условиях термической сушки при постоянной температуре (12–18) часов → Охлаждение до естественной температуры 20±5 °С (≈ 2 часа).*

В приведенной схеме используемого режима твердения примечательно, что значения температуры и продолжительности изотермической выдержки сырцов в условиях тепловой сушки не фиксированы, а имеют диапазон варьирования. Как уже было упомянуто в главах 4.2 и 5.2, эти параметры в значительной степени зависят от природы используемого алюмосиликатного сырья, а также их реакционной способности в процессе геополимерного синтеза и, поэтому, на производстве должны быть учтены.

4. *Расформовка и упаковка изделий*. Данная стадия для затвердевших стеновых блоков на основе геополимерного МЗБ представляет собой стандартную процедуру, включающую удаление готовых изделий с поддонов; их комплектацию, упаковку (как правило, с использованием термоусадочной пленки и перевязочной ленты из пластика или металла) и размещение на соответствующих поддонах для их дальнейшей транспортировки в зону складирования и хранения готовой продукции (25) или отгрузки потребителю (26).

Упакованные комплекты готовых камней стеновых следует хранить в штабелях на ровных площадках, не допускающих повышенную влажность и снабженных устройствами для водоотведения.

В свою очередь, формовочные поддоны после завершения технологического цикла подвергаются стадии механической чистки, с последующим возвращением в зону формования.

Транспортировка и хранение камней должны удовлетворять требованиям ГОСТ 6133-99. Погрузку камней стеновых запрещено производить навалом, а выгрузку – сбрасыванием.

Предложенная технология производства камней стеновых предусматривает разные варианты управления производственным процессом: автоматизированное, полуавтоматическое и ручное, которые, при необходимости, можно комбинировать. В свою очередь, в случае использования автоматизированного режима, управление производственным процессом и его корректировка может осуществляться непосредственно на производстве, а также в формате дистанционного доступа.

8.3 Технология производства пенобетона на основе геополимерного вяжущего

Беря во внимание особенности формирования ячеистой структуры геополимерных композитов (глава 7) в рамках этого исследования был предложен концептуальный вариант технологической линии (рисунок 8.4) производства пенобетонных блоков на основе геополимерных вяжущих с учетом использования матричных алюмосиликатных прекурсоров с разной структурой.

В производственный процесс при получении геополимерного пенобетона и изделий из него включено следующее оборудование: станция управления, смесители, дозаторы, шаровая мельница, камера термической обработки, расходные бункера, устройства для резки пенобетонного массива, склады сырьевых материалов, транспортные устройства для подачи сырья и выдачи приготовленных смесей или готовых изделий. Работа бетоносмесительного узла полностью автоматизирована.

Все операции по подаче сырьевых материалов, приготовлению и транспортированию геополимерной пенобетонной смеси в формовочное отделение выполняет оператор с пульта управления. На всех стадиях производственного процесса предусмотрен контроль операций, выходных параметров производимого материала /изделия, а также цифровизация всех метаданных.

Технологическая линия состоит из двух основных стадий: производства геополимерного вяжущего и производства пенобетонного композита.

1. *Производство геополимерного вяжущего* заключается в предварительной подготовке (при необходимости: помол) алюмосиликатного сырья (золы-уноса, перлита), дозировании необходимых сырьевых компонентов, приготовлении водного раствора щелочи и последующего смешения всех компонентов до получения гомогенной смеси вяжущего.

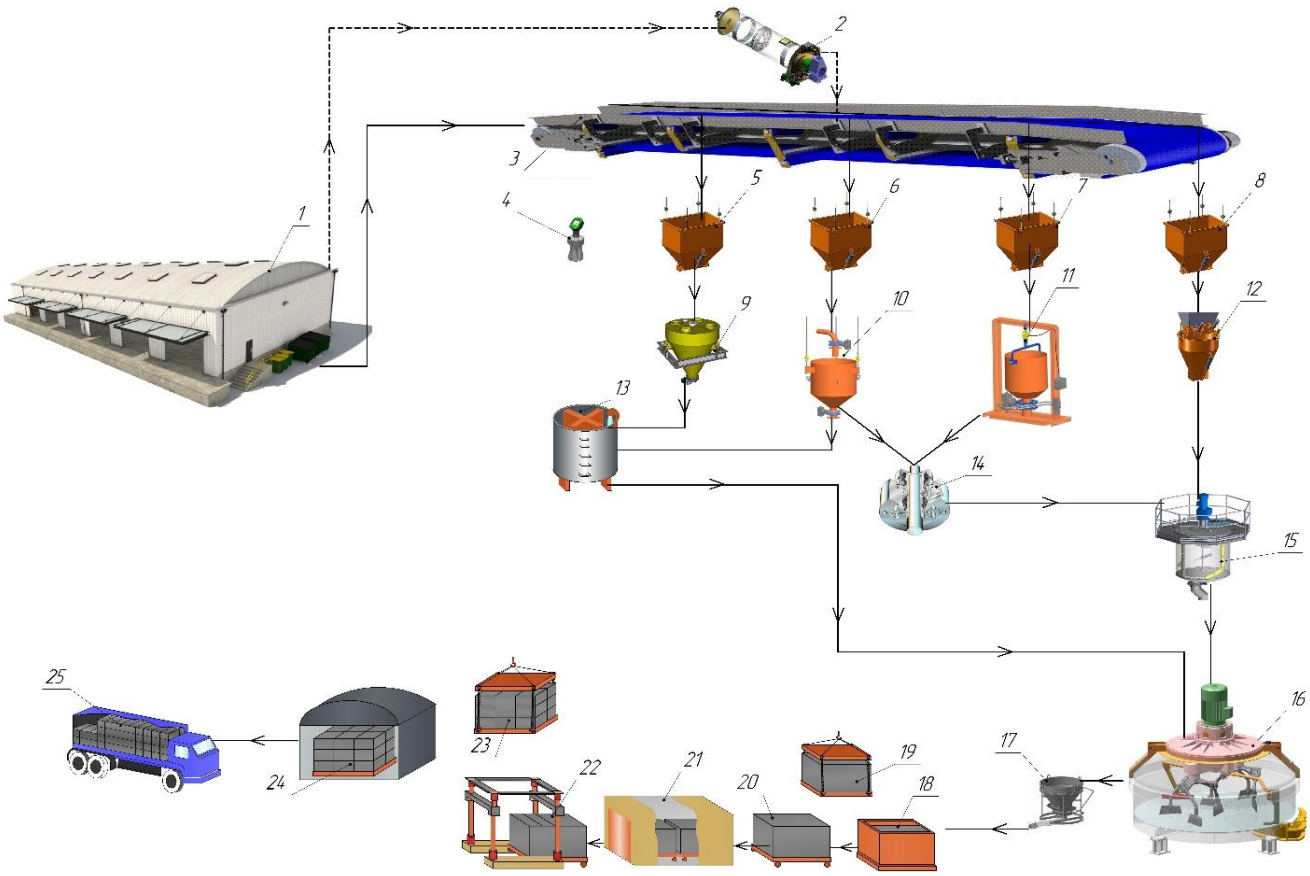


Рисунок 8.4 – Технологическая схема производства пенобетонных блоков на основе геополимерного вяжущего:
1 – склад сырьевых материалов; 2 – зона измельчения (дробления, домола); 3 – ленточный конвейер; 4 – пульт управления; 5–8 – расходные бункера пенообразователя, воды, щелочи, алюмосиликатного компонента, соответственно; 9–12 – дозаторы пенообразователя, воды, щелочи, алюмосиликатного компонента, соответственно; 13 – пеногенератор; 14 – смеситель для приготовления щелочного раствора; 15 – смеситель для приготовления геополимерного вяжущего; 16 – бетоносмеситель для геополимерного ячеистого бетона; 17 – воронка подачи пенобетонной смеси; 18 – стадия формовки пенобетонного массива; 19, 23 – траверса; 20 – стадия предварительной выдержки массива бетона; 21 – сушильная камера; 22 – комплекс резки пенобетонного массива на блоки; 23 – транспортировка готовых изделий на склад; 24 – склад готовой продукции; 25 – транспортировка изделий к потребителю

2. *Производство пенобетонного композита* включает в себя такие технологические переделы как приготовление пены путем смешения воды и пенообразователя в пеногенераторе; смешение геополимерного вяжущего и полученной пены в смесителе; заливка единого пенобетонного массива, предварительная выдержка в естественных условиях (3–4 часа); термическая обработка (до 40 °С не менее 24

часов); расформовка, разрезка на блоки нужного размера и дальнейшая отгрузка на склад или потребителю. Технологически процедура подготовки сырья и получения геополимерного вяжущего выглядит следующим образом: со склада сырьевых материалов (1) сырье поступает по ленточному конвейеру (3) в расходные бункера (5–8). При необходимости алюмосиликатное сырье (зола-уноса, перлит) проходит через стадию дополнительного измельчения – дробления, домола (2).

Далее материалы проходят стадии дозирования пенообразователя (9), воды (10), щелочного активатора (11), алюмосиликатного компонента (12). Щелочь и вода поступают в смеситель для приготовления щелочного раствора (14) и далее – в общий смеситель для приготовления геополимерного вяжущего (15). Пенообразователь и вода поступают в пеногенератор (13), где образуется пена. Полученная масса геополимерного вяжущего поступает в смеситель для приготовления пенобетонной смеси (16). Полученная пенобетонная смесь через дозатор (17) поступает на пост формования (18)–(20), термической обработки (21) и последующей расформовки и резки (22). Полученные пеноблоки отгружаются на склад готовой продукции (24) или поставляются потребителю (25). Процесс формования геополимерного пенобетона осуществляется в следующей последовательности: поризованную смесь заливают в металлические формы высотой до 600 мм. Перед заливкой массы формы должны быть тщательно очищены, смазаны, стыки уплотнены. Формы заполняют формовочной массой за один прием на высоту, обеспечивающую полное заполнение формы после вспучивания.

3. Тепловая обработка. Твердение пенобетонных изделий осуществляется в камерах тепловой обработки в условиях термической сушки. Перед тепловой обработкой изделия предварительно выдерживают при температуре 20±5 °С до 3–4 часов в зоне предварительной выдержки с последующей термической сушкой в тепловой камере в течение 24 часов при температуре 35–40 ºС по следующему режиму: подъем температуры – 6 → изотермическая выдержка – 12 ч → остывание – 6 ч.

4. Расформовка и резка массива. Затвердевший пенобетонный массив после распалубки направляется на пункт резки, где готовят блоки нужной формы и размеров.

Таким образом, предложена технология производства пенобетона на основе геополимерного вяжущего, внедрение которой не требует существенного изменения в действующих линиях по выпуску ячеистого бетона на основе портландцемента.

8.4 Технико-экономическое обоснование (ТЭО) эффективности производства геополимерных вяжущих и бетонов на их основе

В концепции постоянно развивающихся условий жизнедеятельности человека, направление строительства и производства строительных материалов как важных составляющих инфраструктуры в этом аспекте требует непрерывной модернизации материалов и технологий с целью их соответствия и адаптации к активно изменяющимся требованиям и актуальным тенденциям «зеленого» строительства. В этой связи, возможность частичной или полной замены ограниченных природных ресурсов на альтернативные, но не менее эффективные сырьевые аналоги типа промышленных отходов, а также внедрение безотходных атермальных технологий для производства композитов – это направления в строительной отрасли, которые следует считать актуальными и, поэтому важно сформировать понимание об их технико-экономическом потенциале в практическом применении. В этом аспекте геополимерные вяжущие и материалы на их основе способны вызвать устойчивый интерес со стороны производственного сектора, в случае, если будут предложены реальные технологии их производства, а также научно обоснованные решения для обеспечения конкурентоспособных эксплуатационных и технико-экономических показателей.

Технико-экономическое преимущество производства альтернативных материалов – геополимерного вяжущего и бетонных изделий на его основе по сравнению с портландцементным аналогом в значительной степени ассоциировано с возможностью использования широкого спектра доступного и более дешевого алюмосиликатного сырья. Поскольку этот составляющий компонент является базовым и занимает превалирующую долю в объеме вяжущей системы, то применение дорогостоящих активирующих щелочных компонентов, а также минеральных модификаторов в малых количествах в составе сырьевой смеси, в целом, не способствуют удорожанию конечного геополимерного продукта. При этом его качество остается высоким. Кроме того, использование мало востребованных побочных промышленных продуктов, а также отходов производства, наряду с возможностью применения низкотемпературной или атермальной технологии синтеза геополи-

мерного вяжущего (в противовес «портландцементной» технологии) также способно обеспечить значительное снижение энергозатрат, производственного процесса, в целом.

В свою очередь, экономическая выгода от внедрения «геополимерных» технологий в строительную отрасль обоснована возможностью расширения практических сфер применения геополимерных вяжущих и материалов на их основе благодаря их повышенной устойчивости к агрессивным биологическим и минеральным (кислотным) средам, повышенной термостойкости, а также более прочному адгезионному контакту «вяжущее – заполнитель».

Для экономического обоснования эффективности внедрения «геополимерной» технологии были проведены расчёты экономии материальных затрат для геополимерного вяжущего (глава 8.4.1) с использованием алюмосиликатного сырья разной структуры, а также для стеновых блоков на основе ячеистобетонной (глава 8.4.3) и МЗБ-смесей (глава 8.4.2).

8.4.1 ТЭО эффективности производства геополимерных вяжущих

В рамках данного технико-экономического расчета была произведена сравнительная оценка экономической эффективности подобранных оптимальных составов геополимерных вяжущих.

Данные о стоимости сырьевых ресурсов взяты у поставщика.

Данные по расходу материалов на 1 м^3 геополимерного вяжущего на основе исследуемых в работе алюмосиликатных компонентов (зола-уноса Новотроицкой ТЭС и перлит Мухор-Талинского месторождения) отражены в таблице 8.2.

В качестве контрольного сравнения был произведен расчет материальных затрат на получение цементного камня на основе портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н.

Таким образом, стоимость материалов для изготовления геополимерного вяжущего на основе золы-уноса и перлита в зависимости от компонентного состава колеблются в пределах 10946–12206 руб/м^3 и 7607–10260 руб/м^3, соответственно. В свою очередь, стоимость портландцемента ЦЕМ I 42,5Н составляет 14110 руб/м^3.

Изменение материальных затрат на 1 м^3 геополимерного вяжущего

сравнению с портландцементом ЦЕМ I 42,5Н были рассчитаны по формуле (8.1):

$$\frac{C_{ПЦ} - C_{ГПВi}}{C_{ГПВi}} \cdot 100\%, \quad (8.1)$$

где $C_{ПЦ}$ – стоимость материальных затрат для портландцемента ЦЕМ I 42,5Н, руб; $C_{ГПВi}$ – стоимость материальных затрат для геополимерного вяжущего i-го состава, руб.

Таблица 8.2 – Материальные затраты на производство геополимерного вяжущего с использованием алюмосиликатов аморфной и скрытокристаллической структур

№ состава	Компоненты	Единица измерения	Норма расхода на 1 м^3	Стоимость единицы, руб.	Стоимость общая, руб.
1	ГПВ на основе золы-уноса				
1.0	Зола-уноса	кг/м^3	711,5	0,4	284,6
	NaOH		111,2	90	10952,5
1.1	Зола-уноса		545,7	0,4	218,3
	NaOH		103,8	115	10222,3
	ПЦ		104,4	8,3	866,5
1.2	Зола-уноса		487,9	0,4	195,2
	NaOH		90	90	8866,3
	Каолин		66,1	28,5	1884,4
1.3	Зола-уноса		490	0,4	196
	NaOH		83,7	115	8240,5
	Метакаолин		42,8	88	3769,9
2	NaOH-активированное ГПВ на основе перлита				
2.0	Перлит	кг/м^3	751,6	0,35	263,1
	NaOH		82,3	90	7406
2.1	Перлит		615,4	0,35	215,4
	NaOH		75,3	90	6780,1
	ПЦ		120,6	8,3	945,3
2.2	Перлит		612,3	0,35	214,3
	NaOH		74,2	90	6675,8
	Каолин		38,2	28,5	1090,9
2.3	Перлит		540,7	0,35	189,2
	NaOH		71,8	90	6467,2
	Метакаолин		40,9	88	3603,6
3	KOH-активированное ГПВ на основе перлита				
3.0	Перлит	кг/м^3	756,7	0,35	264,8
	KOH		89,5	140	73,42,3
3.1	Перлит		608,2	0,35	212,9
	KOH		79,9	140	6548,5
	ПЦ		118,8	8,3	931,3

№ состава	Компоненты	Единица измерения	Норма расхода на 1 м^3	Стоимость единицы, руб.	Стоимость общая, руб.
3.2	Перлит		604,2	0,35	211,4
	КОН		79,9	140	6548,5
	Каолин		37,7	28,5	1074,4
3.3	Перлит		584,7	0,35	204,6
	КОН		77,4	140	6350
	Метакаолин		39,7	88	3492,7
4	Контроль				
Портландцемент ЦЕМ I 42,5Н		кг/м^3	1800	8,3	14110

	Составы	**Стоимость общая, тыс. руб.**
Итого:	Состав 1: 1.0/1.1/1.2/1.3	11,237/11,259/10,946/12,206
	Состав 2: 2.0/2.1/2.2/2.3	7,699/7,940/7,981/10,260
	Состав 3: 3.0/3.1/3.2/3.3	7,607/7,692/7,834/10,047
	Состав 4	14,110

На основании расчетов изменения стоимости материальных затрат геополимерного вяжущего для составов: 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 составили, 25,5%, 25,3%, 28,9%, 15,6%, соответственно; для составов: 2.0, 2.1, 2.2, 2.3 составили 83,9%, 77,6%, 76,8%, 37,5%, соответственно; для составов: 3.0, 3.1, 3.2, 3.3 составили 85,4%, 83,4%, 80,1%, 40,4%, соответственно.

Далее был осуществлен расчёт изменения материальных затрат на изготовление геополимерных вяжущих (выпуск продукции – 1176 м^3/год, по данным АО «Себряковцемент») с использованием формулы (8.2):

$$Э_{год} = (M_1 - M_2) \cdot B_{год}, \quad (8.2)$$

где M_1 – материальные затраты до внедрения мероприятия, руб; M_2 – материальные затраты после внедрения мероприятия, руб; $B_{год}$ – годовой выпуск продукции, м^3/год.

На основании расчёта годовые изменения материальных затрат на изготовление геополимерных вяжущих для составов составили, соответственно:

Состав 1.0 *3378,4 тыс. руб.*

Состав 1.1 *3352,7 тыс. руб.*

Состав 1.2 *3320,9 тыс. руб.*

Состав 1.3 *2238,6 тыс. руб.*

Состав 2.0 *7574,5 тыс. руб.*

Состав 2.1 *7254,8 тыс. руб.*

Состав 2.2 *7207,5 тыс. руб.*

Состав 2.3 *4527,5 тыс. руб.*

Состав 3.0 *7647,3 тыс. руб.*

Состав 3.1 *7546,8 тыс. руб.*

Состав 3.2 *7380 тыс. руб.*

Состав 3.3 *4777,5 тыс. руб.*

Таким образом, на основании проведенного технико-экономического расчета материальных затрат (по расходу сырья), следует, что независимо от компонентного состава исследуемых ГПВ (даже с учетом использования дорогостоящих щелочных и модифицирующих сырьевых компонентов) их производство характеризуется более низкой себестоимостью от 15,6% до 85,3 % в зависимости от компонентного состава по сравнению с портландцементом.

8.4.2 ТЭО эффективности производства МЗБ на основе геополимерных вяжущих различного состава

На данном этапе исследования были рассчитаны значения себестоимости для оптимальных составов МЗБ на основе ГПВ, подобранных в главе 6 (таблицы 6.2 и 6.6) и обеспечивающих марку по прочности не менее М150 (таблица 8.3).

Таблица 8.3 – Материальные затраты на производство МЗБ марки ≥ М150 на основе ГПВ

№ состава	Компоненты	Ед. измерения	Норма расхода на 1 м^3	Стоимость за ед., руб.	Себестоимость общая, руб.	Марка по прочности
1	Зола-уноса	кг	258,9	0,4	103,6	М150
	NaOH		34,8	90	3129,3	
	Кварцевый песок		840	0,3	252	
Итого					**3484,9**	
2	Перлит	кг	230,4	0,35	80,64	М200
	NaOH		25,5	90	2294,8	
	Кварцевый песок		730,8	0,3	219,2	
Итого					**2594,7**	
3	Перлит	кг	233,5	0,35	81,7	М150
	KOH		26,6	82	2185,8	
	Кварцевый песок		732	0,3	219,6	
Итого					**2487,2**	
4	Перлит	кг	230,4	0,35	80,6	М300

№ состава	Компоненты	Ед. измерения	Норма расхода на 1 м^3	Стоимость за ед., руб.	Себестоимость общая, руб.	Марка по прочности
	NaOH		25,5	90	2294,8	
	Перлитовый песок		608,6	0,35	182,6	
Итого					**2558**	
5	Перлит	кг	233,5	0,35	81,7	М250
	КОН		26,6	90	2185,8	
	Перлитовый песок		610,5	0,35	244,2	
Итого					**2511,8**	
6	ПЦ ЦЕМ I 42,5Н	кг	400,4	8,3	3174,7	М150
	Кварцевый песок		1481,5	0,3	372	
Итого					**3546,7**	

Изменение материальных затрат на 1 м^3 МЗБ на основе ГПВ по сравнению с МЗБ М l50 на основе ПЦ составляет:

для Состава 1:

$$3546{,}7 - 3484{,}9 = 61{,}8 \text{ руб, или}$$

$$\frac{3546{,}7-3484{,}9}{3484{,}9}\cdot 100=1{,}8\%$$

для Состава 2:

$$3546{,}7 - 2594{,}7 = 952 \text{ руб, или}$$

$$\frac{3546{,}7-2594{,}7}{2594{,}7}\cdot 100=36{,}7\%$$

для Состава 3:

$$3546{,}7 - 2487{,}2 = 1059{,}5 \text{ руб, или}$$

$$\frac{3546{,}7-2487{,}2}{2487{,}2}\cdot 100=42{,}6\%$$

для Состава 4:

$$3546{,}7 - 2558 = 988{,}7 \text{ руб, или}$$

$$\frac{3546{,}7-2558}{2558}\cdot 100=38{,}6\%$$

для Состава 5:

$$3546{,}7 - 2511{,}8 = 1034{,}9 \text{ руб, или}$$

$$\frac{3546{,}7-2511{,}8}{2511{,}8}\cdot 100=41{,}2\%$$

Изменение материальных затрат (предполагаемый выпуск продукции –

10000 м^3/год) на изготовление МЗБ составило:

для Состава 1:

$$Э_{год} = (3546{,}7–3484{,}9) \cdot 10000 = 618{,}7 \text{ тыс. руб.}$$

для Состава 2:

$$Э_{год} = (3546{,}7– 2594{,}7) \cdot 10000 = 9520 \text{ тыс. руб.}$$

для Состава 3:

$$Э_{год} = (3546{,}7– 2487{,}2) \cdot 10000 = 10595 \text{ тыс. руб.}$$

для Состава 4:

$$Э_{год} = (3546{,}7– 2558) \cdot 10000 = 9887 \text{ тыс. руб.}$$

для Состава 5:

$$Э_{год} = (3546{,}7– 2511{,}8) \cdot 10000 = 10349 \text{ тыс. руб.}$$

Таким образом, для рассмотренных составов геополимерных МЗБ марки ≥М150 с точки зрения материальных затрат производства прослеживается технико-экономическая эффективность по сравнению с портландцементным МЗБ этой же марки: в меньшей степени – для МЗБ на основе зольного ГПВ (сокращение материальных затрат составляет 1,8%) и, в большей степени – для МЗБ на основе перлитовых ГПВ (сокращение материальных затрат в зависимости от состава колеблется от 36,7% до 42,6%).

8.4.3 ТЭО эффективности производства пенобетона на основе геополимерных вяжущих различного состава

На данном этапе исследования были рассчитаны значения себестоимости (с учетом только материальных затрат на сырье) для составов пенобетона на основе ГПВ, подобранных в главе 7 (таблица 7.7) и обеспечивающих марку по плотности D600 (таблица 8.4).

Изменение материальных затрат на 1 м^3 пенобетона марки D600 на основе ГПВ по сравнению с цементным пенобетоном D600 составило:

для Состава 1:

$$2058{,}6 – 5021{,}7 = -2963{,}1 \text{ руб, или}$$

$$\frac{2058{,}6–5021{,}7}{5021{,}7} \cdot 100 = -59\%$$

для Состава 2:

$$2058,6 – 3291,4 = -1232,8 \text{ руб, или}$$

$$\frac{2058,6–3291,4}{3291,4} \cdot 100 = -37,4\%$$

Таблица 8.4 – Материальные затраты на производство пенобетона марки по плотности D600 на основе ГПВ

№ состава	Компоненты	Ед. измерения	Норма расхода на 1 м^3	Стоимость за ед., руб.	Себестоимость общая, руб.	Марка по плотности
1	Зола-уноса	кг	197,9	0,4	79,2	D600
	NaOH		46,3	90	4172	
	Каолин		22,04	28,5	628,1	
	Пенообразователь Biofoam		1	142	142	
Итого					**5021,7**	
2	Перлит	кг	266,2	0,35	93,2	
	NaOH		31,3	90	2816,4	
	Портландцемент		28,9	0,8	239,8	
	Пенообразователь Biofoam		1	142	142	
Итого					**3291,4**	
3	ПЦ ЦЕМ I 42,5Н	кг	210,8	8,3	1749,6	
	Кварцевый песок		310,1	0,4	124,3	
	Пенообразователь Biofoam		1,3	142	184,6	
Итого					**2058,6**	

Согласно расчетам, экономическая эффективность разработанных составов геополимерного пенобетона отсутствует. Однако, следует сделать оговорку на то, что в рамках диссертационной работы оценивалась технологическая возможность и технико-экономическая эффективность для наименее реакционно способных представителей алюмосиликатного сырья (среди исследуемых в работе), т.е. с наименьшим потенциалом практического применения по прочностным параметрам. Поэтому в данных пенобетонных составах (в связи с низкими прочностными характеристиками ячеистого каркаса) недопустимо использование инертного кварцевого заполнителя (как в случае с цементным пенобетоном), значительно снижающего долю дорогостоящего связующего компонента.

Таким образом, для более реакционно способных алюмосиликатов перспектива получения конкурентоспособных (с позиции экономической эффективности) геополимерных пенобетонных материалов представляется весьма реальной. В свою очередь, эффективность разработанных композитов обусловлена расширением спектра областей применения вяжущих атермального синтеза, в том числе, с применением «зеленых» технологий. Кроме того, использование вторичного сырья в качестве основного компонента (в случае применения зол-уноса ТЭС) в геополимерных системах дает возможность массовой утилизации мало востребованных, зачастую, экологически вредных промышленных отходов.

8.5 Апробация результатов исследований

С целью подтверждения состоятельности предложенных составов и принципов получения геополимерных вяжущих, а также материалов на их основе с плотной (мелкозернистый бетон) и ячеистой (пенобетон неавтоклавного твердения) структурой на основе алюмосиликатного сырья различного состава и с использованием минеральных модифицирующих агентов были выпущены опытные партии камней стеновых и блоков из пенобетона неавтоклавного твердения в промышленных условиях на действующих линиях по производству:

– камней стеновых на основе геополимерного вяжущего на технологической линии ООО «Композит» (г. Белгород) (Приложение В);

– пенобетонных блоков неавтоклавного твердения на основе геополимерного вяжущего на технологической линии ООО «Экостройматериалы» (г. Белгород) (Приложение Г).

Для внедрения результатов диссертационной работы разработаны нормативные и технические документы:

– рекомендации по использованию низкокальциевого алюмосиликатного сырья природного (перлита) и техногенного (золы-уноса ТЭС) происхождения для производства геополимерных вяжущих; рекомендации по использованию геополимерных вяжущих разного состава для производства камней стеновых и пенобетонных блоков неавтоклавного твердения (сделать документ) (Приложение Д);

– стандарты организации на геополимерное вяжущее разного состава;

камни стеновые на основе геополимерного вяжущего; пенобетонные блоки неавтоклавного твердения (сделать документ) (Приложение Е);

– технологические регламенты на производство геополимерного вяжущего разного состава; камней стеновых на основе геополимерного вяжущего; блоков из пенобетона неавтоклавного твердения (Приложение Ж).

Научно-исследовательские подходы по разработке принципов синтеза геополимерных систем, а также при проектировании геополимерных строительных композитов различного назначения апробированы при подготовке:

– выпускных квалификационных работ бакалавров направления 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, профиль «Материаловедение и технологии конструкционных и специальных материалов»; магистров по направлениям 08.04.01 Строительство, профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций: наносистемы в строительном материаловедении» и 28.04.01 Наноматериалы, профиль «Наноструктурированные композиты строительного и специального назначения».

При активном участии Кожуховой Н.И. была подготовлена диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук:

– Чижов Р.В., 2018 г., тема «Особенности синтеза геополимерных вяжущих на основе перлита» (специальность 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»).

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленной апробации используются в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 08.03.01 – «Строительство» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров по направлениям 08.04.01 − «Строительство», 28.04.01 – «Наноматериалы»; аспирантов направления 08.06.01 – «Техника и технологии строительства», а также легли в основу 2-х учебных пособий и 3-х методических рекомендаций к выполнению лабораторных и практических работ, используемых при подготовке бакалавров, магистров и кадров высшей квалификации в БГТУ им. В.Г. Шухова (Приложение И).

8.6 Финансовая поддержка диссертационного исследования

Актуальность, научная состоятельность и фундаментальность научного направления, развиваемого Кожуховой Н.И., а также выполненной диссертационной работы подтверждается ее выполнением при финансовой поддержке в рамках финансируемых фундаментальных НИР из различных источников.

Комплексные исследования по: разработке принципов и способов получения бесцементных композиционных вяжущих атермального синтеза с учетом особенностей сырьевых компонентов природного, техногенного и синтетического происхождения; исследованию особенностей механизма и кинетики структурообразования в геополимерных вяжущих разного компонентного состава, а также в различных температурных условиях эксплуатации; оценке биопозитивности геополимерных вяжущих систем и материалов на их основе, а также их устойчивости и эффективности применения в агрессивных биологических средах; разработке методологии синтеза геополимерных вяжущих и технологических аспектов производства композитов на их основе с улучшенными эксплуатационными и технико-экономическими параметрами осуществлялись в рамках реализации научных проектов при следующей финансовой поддержке:

Под руководством Кожуховой Н.И.:

1. Стипендия Президента РФ. СП-157.2021.1. *Разработка принципов создания геополимерных смесей для 3-D печати.* 2021–2022 гг.

2. Стипендия Президента РФ. СП-3463.2018. *Разработка энергоэффективных термостойких бесцементных композитов строительного назначения с использованием алюмосиликатных промышленных отходов.* 2017–2020 гг.

3. Грант ПСР БГТУ им. В.Г. Шухова Б15-15/13 № 01201365431. *Геополимерное вяжущее на основе техногенного сырья*. 2013 г.

4. Грант ПСР БГТУ им. В.Г. Шухова № 41-гр. *Разработка энергоэффективных бесцементных композитов низкотемпературного синтеза*. 2016 г.

5. Грант У.М.Н.И.К. *Разработка способов получения композиционных вяжущих с учетом особенностей сырьевых компонентов техногенного происхождения.* 2010–2012 гг.

При непосредственном участии Кожуховой Н.И. как ключевого ответственного исполнителя:

6. Государственного задания Минобрнауки России проект № FZWN-2023-0006 *«Научно-технологические основы создания самоочищающихся структурно-сопряженных покрытий методами объемного и поверхностного модифицирования композиционных материалов».* 2023–2025 гг.

7. Гос. задание на создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей национального проекта "Наука и университеты". FZWG-2024-0001 *Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов применения продуктов переработки*. 2024–2026 гг.

8. Нацпроект «Наука и университеты» FZRR-2022-0007 № 1022072100016-6-2.1.3 *Создание лаборатории качества среды обитания человека и энергоэффективности городского хозяйства*. 2022–2024 гг.

9. Гос. задание на создание в 2021 году новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей национального проекта "Наука и университеты при административной поддержке Научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в АПК» *Разработка научных и технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий*. 2021–2023 гг.

10. Гос. задание Минобрнауки РФ 7.872.2017/ПЧ *Разработка принципов проектирования экопозитивных композиционных материалов с пролонгированной биосопротивляемостью*. 2017–2019 гг.

11. Грант ПСР БГТУ им. В.Г. Шухова № А-71/17 *Разработка методов модификации композиционных материалов на основе вяжущих различных типов твердения*. 2017 г.

12. Грант РФФИ 14-33-50267 *Исследование особенностей механизма и кинетики структурообразования в щелочемеханоактивированных алюмосиликатных вяжущих.* 2014 г.

13. . Гос. Задание Минобрнауки РФ 11.1550.2014К *Разработка принципов проектирования геополимерных вяжущих и материалов на его основе с использованием алюмосиликатного сырья*. 2014–2016 гг.

14. ФЦП Соглашение № 14.B37.21.1218 *Полифункциональное модифицирование строительных композитов с использованием природных и синтезированных*

прото- и сингенетических наносистем. 2012–2013 гг.

15. Грант Президента РФ МК-6170.2013.8 *Разработка научных принципов создания высокоэффективных многокомпонентных вяжущих на основе сырья природного и антропогенного происхождения*. 2013–2014 гг.

Кожухова Н.И. является членом научной школы «Фундаментальные представления о типоморфизме минерального сырья как факторе структурообразования в процессах технологического петрогенеза строительных композитов» (руководитель научной школы Строкова В.В.), в рамках которой были выполнены Гранты НШ-2724.2018.8 и НШ-2584.2020.8.

Результаты диссертационного исследования отражены в отчетах о научно-исследовательской работе по проектам в рамках ФЦП, Гос. заданий, Грантов.

8.7 Выводы к главе 8

1. Предложена концепция контроля качества, а также численные нормы и требования для геополимерных вяжущих, которые могут лечь в основу для разработки необходимых нормативно-технических документов для данного класса неорганических материалов, что, в свою очередь, позволит обеспечить необходимые условия для производства высококачественных геополимерных строительных изделий в промышленных масштабах, а также расширит возможности для их успешного внедрения на рынок, повышая конкурентоспособность строительной отрасли в нише перспективных «зеленых» композитов.

2. Предложена технология производства камней стеновых на основе геополимерного вяжущего из алюмосиликатного сырья разной (аморфной и скрытокристаллической) структуры, учитывающая особенности как исходного состояния сырьевого алюмосиликатного компонента, а также специфики эффективного синтеза геополимерной структуры, что отражено в соответствующих технологических стадиях, включенных в технологическую линию производственного процесса. Предложенная технологическая линия рекомендуется к внедрению в районах локализации основного алюмосиликатного компонента: близ месторождений (в случае природного сырья – перлита), а также в местах скопления / складирования (в случае техногенного сырья – зол-уноса ТЭС).

3. Предложена технология производства пенобетона на основе геополимер-

ного вяжущего из алюмосиликатного сырья разной (аморфной и скрытокристаллической) структуры, внедрение которой не требует существенного изменения в действующих линиях по выпуску ячеистых бетонов на основе цемента.

4. Установлена технико-экономическая эффективность производства геополимерных вяжущих, характеризующихся более низкой себестоимостью от 15,6% до 85,3 % в зависимости от компонентного состава по сравнению с портландцементом.

5. Выявлена технико-экономическая эффективность геополимерных МЗБ по сравнению с портландцементным МЗБ: в меньшей степени – для бетона на основе зольного ГПВ (сокращение материальных затрат составляет 1,8%) и, в большей степени – для бетона на основе перлитовых ГПВ (сокращение материальных затрат в зависимости от состава колеблется от 36,7% до 42,6%).

6. Эффективность разработанных ячеистых композитов обусловлена расширением спектра областей применения вяжущих атермального синтеза, в том числе, с применением «зеленых» технологий. Кроме того, использование вторичного сырья в качестве основного компонента (в случае применения зол-уноса ТЭС) в геополимерных системах дает возможность массовой утилизации мало востребованных, зачастую, экологически вредных промышленных отходов.

7. Для внедрения в производственный процесс разработанных технологических принципов синтеза геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатов разной структуры и производства геополимерных плотных и ячеистых материалов с конкурентоспособными эксплуатационными характеристиками были разработаны соответствующие нормативные документы (технологические регламенты, стандарты организации, рекомендации).

8. Опытно-промышленная апробация сформулированных в работе научно-обоснованных решений осуществлялась на базе промышленных предприятий по производству камней стеновых и пенобетонных блоков, а также в образовательном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке бакалавров, магистров и кадров высшей квалификации.

9. Актуальность, научная состоятельность и фундаментальность работы подтверждается ее выполнением при финансовой поддержке в рамках финансируемых фундаментальных НИР из различных источников (начиная с 2010 г.): Гос. заданий Минобрнауки РФ; ФЦП Кадры и ИР; Стипендий и Гранта Президента РФ; Грантов РФФИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Расширены и дополнены теоретические представления о принципах управления структуро- и фазообразованием в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO» при получении геополимерных вяжущих атермального синтеза. Предложена феноменологическая модель, описывающая принципы формирования структурно-фазовых вариаций щелочеалюмосиликатного каркаса при разных комбинациях в системе параметров «структурные особенности SiO_2-мотива – компонентный состав – условия твердения», которая позволила осуществить позиционирование геополимеров как разновидности щелочеактивированных вяжущих систем на концептуальной терминологической и химико-структурной проекциях «химически активированные минеральные вяжущие».

Предложены научно-технологические принципы синтеза геополимерных вяжущих системы «SiO_2–Al_2O_3–MeO», заключающиеся в щелочной активации природного и техногенного низкокальциевого алюмосиликатного сырья с учетом совокупности его генетически обусловленных фазово-размерных характеристик: соотношения основных оксидов SiO_2/Al_2O_3 (от 1 до 4,5); наличия катионов щелочных (Na^+, K^+) и концентрации щелочноземельных (Ca^{2+}, Mg^{2+}) металлов (не более 10 %); структуры (скрытокристаллическая, аморфная): степени кристалличности / концентрации рентгеноаморфной фазы (не менее 95 %) / стеклофазы (не менее 50 %). Установленные критерии оценки алюмосиликатных материалов как сырья для синтеза геополимеров позволяют качественно и количественно оценить пригодность и эффективность сырья для синтеза ГПВ, что обеспечивает получение композитов с требуемой структурой и свойствами, и повышенной технико-экономической эффективностью.

Предложены методологические принципы оценки реакционной способности алюмосиликатов в условиях геополимерного синтеза, заключающиеся в использовании комплексных коэффициентов, рассчитываемых с учетом количественных параметров химического, фазово-минерального составов, структуры и гранулометрии сырья. Установлена прямая зависимость между реакционной способностью

алюмосиликатного компонента, проявляющейся в растворимости в высокощелочной среде с образованием щелочеалюмосиликатного геля, и степенью эффективности протекания геополимерного синтеза в системе «SiO_2–Al_2O_3–MeO».

Выявлена активирующая роль структурно-связанных катионов щелочных металлов в составе алюмосиликатного компонента, проявляющаяся в условиях механоактивации сырья, в результате чего по мере увеличения степени дисперсности алюмосиликата происходит высвобождение и, таким образом, активация щелочных катионов, что позволяет снизить количество дополнительно вводимого активатора при сохранении стехиометрии системы и, как следствие, обеспечить эффективность процесса структурообразования.

Предложен механизм структурообразования ГПВ на основе низкокальциевого сырья, заключающийся в активации алюмосиликатного прекурсора путем его растворения в высокощелочной среде активирующего агента с последующим формированием аморфного щелочеалюмосиликатного геля. Гель выполняет структурообразующую функцию, формируя основу прочного геополимерного каркаса, и консолидирующую, обеспечивая за счет сродства структур адгезионный эффект химической природы между непрореагировавшими со щелочью частицами алюмосиликата, а также зернами заполнителя (в бетонном композите) при использовании сырья той же природы. Кристаллические глобулярные новообразования от нано- до микроразмерного уровня, главным образом состоящие из минеральных скрытокристаллических и кристаллических фаз из групп фельдшпатоидов (канкринит), цеолитов (содалит) и полевых шпатов (анортит, альбит), покрывают поверхность и заполняют пространство между нерастворёнными в высокощелочной среде частицами алюмосиликата.

Установлен характер влияния минеральных добавок (портландцемент / каолин / метакаолин) при модификации геополимерного вяжущего на его свойствоструктурообразование. Добавка цемента обеспечивает параллельную реализацию двух механизмов твердения: геополимеризация и гидратация. Каолин и метакаолин, являясь алюмосиликатным сырьем, взаимодействуют со щелочью ана-

логично основному алюмосиликату (золе-уноса и перлиту), обеспечивая формирование дополнительных геополимерных структур в твердеющей системе. Минеральные добавки проранжированы по степени увеличения эффективности использования в составе модифицированного ГПВ: метакаолин → каолин → портландцемент.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее производство пенобетона на основе ГПВ, полученного из алюмосиликатов кислого состава техногенного (золы-уноса) и природного (перлит) происхождения, в том числе, с использованием минеральных модифицирующих добавок (портландцемент / каолин / метакаолин). Приготовление: пены в нейтральной среде (путем смешения белкового пенообразователя и воды), щелочного раствора для вяжущего (путем смешения щелочи и воды до полного растворения твердого компонента); активация щелочным раствором смеси алюмосиликата (в том числе, с модифицирующими компонентами) и последующее введение пены – обеспечивают отсутствие негативного влияния щелочи на формирование пеномассы, эффективное распределение минеральных компонентов в объеме смеси, а также формирование равномерной ячеистой структуры пенобетона на основе ГПВ.

Установлен характер влияния модифицирующих добавок на структурообразование геополимерной пенобетонной смеси. Минеральная добавка (портландцемент / каолин / метакаолин), помимо влияния на процессы фазообразования ГПВ, выступает в роли стабилизатора пенной структуры ячеистого массива. Цемент, обладая более короткими сроками схватывания по сравнению с ГПВ, обеспечивает формирование упрочненного порового каркаса на ранних сроках твердения системы, что позволяет стабилизировать поровую структуру и сохранить ее первоначальную целостность. Дисперсные частицы каолина и метакаолина, имея слоистую структуру и высокую удельную поверхность и, как следствие, сорбционную емкость, осаждаясь на пенных пузырьках, способствуют закупорке каналов Плато–Гиббса и, замедляя истечение жидкой фазы, увеличивают стойкость пеномассы, что позволяет стабилизировать поровую структуру сырца.

Установлены закономерности влияния количества и соотношения компонентов в геополимерном вяжущем и бетонной смеси, режимов приготовления и твердения на физико-механические характеристики бетонов с плотной (мелкозернистый бетон) и ячеистой (пенобетон) структурой, позволяющие провести многокритериальную оптимизацию и установить рациональные границы варьирования рецептурно-технологических факторов, дополняющие систему структурной методологии строительного материаловедения.

Разработаны составы геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатного техногенного сырья аморфной структуры (золы-уноса) и природного сырья скрытокристаллической структуры (перлит): для немодифицированных ГПВ – с пределом прочности при сжатии 30,5–80,0 МПа, при изгибе 1,2–4,5 МПа; для модифицированных ГПВ – с пределом прочности при сжатии 14,6–30,8 МПа, при изгибе 0,8–2,7 МПа. Установлены рациональные дозировки щелочного активатора в зависимости от его типа (NaOH, KOH), характеристик алюмосиликатного компонента и минерального модификатора: для немодифицированных ГПВ на основе зол-уноса – 8–13,7 %, на основе перлита – 7,1–7,4 %; для модифицированных ГПВ на основе зол-уноса – 7,9–11,6 %, на основе перлита – 6,2–6,6 %.

Предложены составы и технологии производства материалов плотной и ячеистой структуры на основе ГПВ (в том числе модифицированного):

– мелкозернистый бетон (МЗБ) на основе алюмосиликатов: аморфной структуры (на примере зол-уноса ТЭС) с показателями средней плотности 1950–2100 кг/м^3, марками по прочности М75–М600, марками по морозостойкости F25–F50 и коэффициентами теплопроводности 0,19–0,69 Вт/м·°С; скрытокристаллической структуры (на примере перлита) и на заполнителях различной природы (кварцевый песок и отсев дробления перлита) с показателями средней плотности 2150–2300 кг/м^3, марками по прочности М50–М300, марками по морозостойкости F25–F100 и коэффициентами теплопроводности 0,71–0,33 Вт/м·°С .

– пенобетон с прочностью на сжатие 0,86–2,7 МПа, средней плотностью 490–

730 кг/м^3, коэффициентом теплопроводности 0,101–0,164 Вт/м·°С, усадкой при высыхании не более 3 мм/м, удовлетворяющий требованиям нормативных документов для конструкционно-теплоизоляционных изделий: маркам по плотности D500–D800, классам по прочности В1,5–В3.

Для внедрения предложенных научно-обоснованных технологических решений синтеза ГПВ и производства мелкозернистых и пенобетонов разработаны соответствующие нормативные документы (технологические регламенты, стандарты организации, рекомендации). Опытно-промышленная апробация осуществлена на базе промышленных предприятий по производству камней стеновых и пенобетонных блоков неавтоклавного твердения.

Технико-экономическая эффективность разработанных составов мелкозернистого бетона и пенобетона на основе ГПВ обусловлена заменой традиционно применяемого портландцемента на вяжущее атермального синтеза, полученного на основе природного сырья в виде перлита и отходов промышленности в виде золы-уноса при достижении требуемых нормативными документами показателей по физико-механическим свойствам готовых изделий.

Полученные результаты могут быть **рекомендованы** для использования: в производстве – при синтезе ГПВ на основе алюмосиликатов разного генезиса, состава, структуры и реакционной способности, а также при получении материалов с плотной (МЗБ) и ячеистой (пенобетон) структурами для промышленного и гражданского строительства; в образовании – в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров, кадров высшей квалификации.

Перспективы дальнейших исследований следует рассматривать в направлении расширения спектра строительных материалов на основе бесцементных минеральных вяжущих атермального синтеза с учетом предъявляемых к ним требований, технологических особенностей их получения и условий эксплуатации в аспекте применения разработанных научно-технологических принципов геополимерного синтеза на основе алюмосиликатного сырья разного вида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davidovitz, J.* Geopolymer. Chemistry and applications / J. Davidovitz. – Saint-Quentin: Institute Geopolymer, 2008. – 592 pp.

2. *Sun, H.* Sialite technology – sustainable alternative to Portland cement / H. Sun, R. Jain, K. Nguyen, J. Zuckerman // Clean Techn. Environ. Policy. – 2010 – Vol. 12. – P. 503–516. – DOI 10.1007/s10098–009–0258–8.

3. *Malinowski, R.* Concretes and mortars in ancient aqueducts / R. Malinowski // Concrete International. – 1979. – Т. 1. – №. 1. – С. 66–76.

4. *Davidovits, J.* Ancient and modern concretes: What is the real difference? / J. Davidovits // Concrete International. – 1987. – Т. 9. – №. 12. – С. 23–28.

5. *Purdon, A.* The action of alkalis on blast furnace slag / A. Purdon // Journal of the Society of Chemical Industry. – 1940. – Т.59. – P.191–202.

6. *Feret, R.* Slags for the manufacture of cement / R. Feret // Revue des matriaux deconstruction et de travaux publics. – 1939. – P. 121–126.

7. *Глуховский В.Д.* Новый строительный материал / В.Д. Глуховский, И.А. Пашков, Т.А. Яворский // Бюллетень технической информации Главкиевстроя. – 1957. – № 2. – С. 43–47.

8. *Глуховский, В.Д.* Грунтосиликаты / В.Д. Глуховский // Киев: Госстройиздат, 1959. – 154 с.

9. *Глуховский, В.Д.* Грунтосиликаты, их свойства, технология изготовления и области применения: автореф. дисс. … д-ра. техн. наук / Глуховский, Виктор Дмитриевич. – Киев, 1965. – 174 с.

10. *Krivenko, P.* Role of Metakaolin on Lowering pH of the Alkali Activated Cement Concrete in Barrier Application / P. Krivenko, O. Petropavlovskyi, E. Kavalerova // RILEM Bookseries. – 2015. – Vol. 10. – P. 395–401. DOI: 10.1007/978-94-017-9939-3_49.

11. *Кривенко, П.В.* Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков: Монография / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарева, В.И. Гоц, Г.Ю. Ковальчук. – Киев: ИПК Экспресс-Полиграф, 2012. – 258 с.

12. *Ржаницын, Б.А.* Силикатизация песчаных грунтов / Б.А. Ржаницын. – М.: Машстройиздат, 1949. – 105 с.

13. *Glukhovsky, V.D.* Ancient, modern and future concretes / V.D. Glukhovsky //

Durability of Concrete: Proceedings of the 2nd International Seminar, Gothenburg, Sweden, 1989. – P. 53–62.

14. *Глуховский, В.Д.* Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов – К.: Будівельник, 1978. – 184 с.

15. *Глуховский, В.Д.* Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции / В.Д. Глуховский // Доклады и тезисы докладов 3 Всесоюзной научно-практической конференции, Киев 1989. – Т.1. – 256 с.

16. *Петрова, Т.М.* Бетоны для транспортного строительства на основе бесцементных вяжущих: автореф. дисс. … д-ра. техн. наук: 05.23.05 / Петрова Татьяна Михайловна. – С.Пб.: ПГУПС, 1997. –537 с.

17. *Davidovits, J.* Why the pharaohs built the Pyramids with fake stones / J. Davidovits. – France Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2009. – 288 p.

18. Patent US 4,349,386 Mineral polymers and methods of making them // Davidovits J. Publication date: 14.09.1982.

19. *Davidovits, J.* Structural characterization of geopolymeric materials with X-ray diffractometry and MAS-NMR spectrometry / J. Davidovits // First European Conference on Soft Mineralurgy: Proceedings of Geopolymer '88, France, Compeigne: Universite de Technologie de Compeigne, 1988. – P 149–166.

20. Patent US 4,028,454 Process for agglomerating compressible mineral substances under the form of powder, particles or fibres // Davidovits J., Legrand J.J. Publication date: 31. 12. 1974.

21. Patent US 4,000,027 Process of manufacturing panels composed of units in, for example, ceramic, assembled by a thermoplastic material // Dalle J.-P., Davidovits J. Publication date: 28.12.1976.

22. Patent FR 5,352,427 Geopolymeric fluoro-flumino-silicate binder and process obtaining it // Davidovits J., Davidovics M., Davidovits N. Publication date: 4.10.1994.

23. Patent US 5,601,643 Fly Ash sementitious and method of making a product // Silverstrim Th., Rostami H., Larralde J., Samadi A. Publication date: 11.02.1997.

24. Patent US 5,342,595 Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained // Davidovits J., Davidovics M., Davidovits N. Publication date: 30.08.1994.

25. Patent US 4,842,649 Cement Composition Curable at Low Temperature // Heitzmann R.E, Gravitt B.B., Sawyer J.L. Publication date: 27.06.1989.

26. *Грачева, Ю.В.* Методология получения геосинтетических и геошлаковых композиционных строительных материалов на основе осадочных силицитовых горных пород: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.23.05 / Грачева Юлия Вячеславовна – Пенза, 2008. – 21 с.

27. *Калашников, В.И.* Активизация малоактивных отвальных шлаков для получения композиционных бесклинкерных минеральношлаковых вяжущих / В.И. Калашников, В.Л. Хвастунов, О.В. Тараканов, В.М. Кяшкин, А.В. Петухов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2–2. – С. 8.

28. *Калашников, В.И.* Новые геополимерные материалы из горных пород, активированные малыми добавками шлаков и щелочей / В.И. Калашников, В.Л. Хвастунов, Н.И. Макридин, А.А. Карташов // Строительные материалы. – 2006. – №6. – С. 93–95.

29. *Ерошкина, Н.А.* Перспективность горных пород в качестве сырья для производства геополимеров в зависимости от их генезиса / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.А. Мишанов, В.Я. Кудашов // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сборник научных трудов Междунар НТК, Пенза, 17–18 мая, 2007 г. – Пенза, 2007. – С. 92–95.

30. *Калашников, В.И.* Органические гидрофобизаторы в минеральношлаковых композиционных материалах из горных пород / В.И. Калашников, М.Н. Мороз, В.Ю. Нестеров, В.Л. Хвастунов, П.Г. Василик // Строительные материалы. – 2005. – №4. – С. 26–29.

31. *Ерошкина, Н.А.* Влияние состава геополимерного вяжущего на основе отсева дробления гранита на свойства мелкозернистого бетона / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, С.М. Саденко, А.А. Кирьянова // Вестник ПГУАС: строительство, наука и образование. – 2020. – № 2(11). – С. 27–33.

32. *Иванов, И.М.* Молотый гранулированный доменный шлак - средство повышения эффективности и долговечности бетонов / И.М. Иванов, Л.Я. Крамар, М.В. Мордовцева // Цемент и его применение. – 2023. – № 2. – С. 62–69.

33. *Крамар, Л.Я.* Быстротвердеющий, высокопрочный и морозостойкий бетон на основе шлакопортландцемента / Л.Я. Крамар, И.М. Иванов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2021. – Т. 21. – № 1. – С. 48–53.

34. *Черноусов, Н.Н.* Прогнозирование характера деформирования изгибае-

мых шлакобетонных элементов / Н.Н. Черноусов, Б.А. Бондарев, В.А. Стурова, А.Б. Бондарев, А.А. Ливенцева // Строительные материалы. – 2022. – № 3. – С. 15–24. – DOI 10.31659/0585-430X-2022-800-3-15-24.

35. *Акчурин, Т.К.* Переходные плиты из сталешлакофибробетона в конструкциях мостовых сооружений / Т.К. Акчурин, А.Б. Бондарев, В.А. Стурова, А.С. Колобанов, В.К. Жидков, О.В. Бурлаченко // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2024. – № 2(95). – С. 99-108. – DOI 10.35211/18154360_2024_2_99.

36. *Гончарова, М.А.* Способ подбора оптимального состава мелкозернистого сталефиброшлакопемзобетона / М. А. Гончарова, Н. Н. Черноусов, В. А. Стурова, А. А. Ливенцева // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 11(755). – С. 64–72. – DOI 10.32683/0536-1052-2021-755-11-64-72.

37. *Урханова, Л.А.* Использование ультраосновных алюмосиликатных пород Бурятии в технологии строительных материалов / Л.А. Урханова, И.Г. Антропова // Вестник ВСГУТУ. – 2017. – № 1(64). – С. 68–72.

38. *Харченко, А.И.* Применение бесклинкерных вяжущих в геотехническом строительстве / А.И. Харченко, И.Я. Харченко, С.А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 1(20). – С. 139–146. – DOI 10.51608/26867818_2023_1_139.

39. *Муртазаев, С.А.Ю.* Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы / С.А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова // Приволжский научный журнал. – 2018. – № 2(46). – С. 65–70.

40. *Саламанова, М.Ш.* Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии / М.Ш. Саламанова, С.А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев // Строительные материалы. – 2020. – № 1–2. – С. 73–77. – DOI 10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-73-77.

41. *Bataev, D.K.S.* Fine-grained concretes on non-clinker binders with highly disperse mineral components / D.K.S. Bataev, S.A.Y. Murtazayev, M.S. Salamanova // Material Science Forum. – 2018. – Vol. 931. – P. 552–557. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.931.552.

42. *Муртазаев, С.А.Ю.* Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционноактивного минерального компонента / С.А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С.А.

Муртазаева // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С. 74–79.

43. *Саламанова, М.Ш.* Разработка наполненных цементных систем щелочной активации / М. Ш. Саламанова, С. А. Ю. Муртазаев, М. М. Мовсулов // Миллионщиков-2020: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 100-летию ФГБОУ ВО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова», Грозный, 20–22 сентября 2020 г. – Грозный: ООО «Спектр», 2020. – С. 146–153. – DOI 10.34708/GSTOU.CONF.2020.46.99.044.

44. *Муртазаев, С.А.Ю.* Исследование свойств многокомпонентных наполненных вяжущих систем щелочной активации / С.А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова // Строительство и реконструкция. – 2021. – № 1(93). – С. 114–124. – DOI 10.33979/2073-7416-2021-93-1-114-124.

45. *Рахимова, Н.Р.* Шлакощелочные вяжущие и бетоны с силикатными и алюмосиликатными минеральными добавками: дисс. …д-ра. тех. наук: 05.23.05 / Рахимова Наиля Равилевна. – Казань: КазГАСУ, 2010. – 502 с.

46. *Рахимова, Н.Р.* Состав и структура камня композиционного шлакощелочного вяжущего с добавкой отработанной формовочной смеси / Н.Р. Рахимова // Известия ВУЗов. Строительство. – 2008. – №1. – С.45–49.

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

48. *Rakhimova, N.R.* Blended Alkali-Activated Cements Based on Blast-Furnace Slag and Calcined Clays: Statistical Modeling and Effect of Amount and Chemistry of Reactive Phase / N.R. Rakhimova, V.P. Morozov, A.A. Eskin, Y.S. Lutskin, O.S. Shynkevych // Journal of materials in civil engineering. – 2022. – Vol. 34. – №. 6. – P. 04022112. – DOI 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004248.

49. Водозатворяемое геополимерное композиционное вяжущее и способ его получения (патент на изобретение) Патент РФ № 2780901 C1, МПК C04B 7/38, C04B 7/43. Заявка № 2022102364 от. 02.02.2022, опубликовано: 04.10.2022, – Бюл. № 28. – 5 с.

50. *Kalinkina, E.V.* Alkali-activated binder based on milled antigorite / Kalinkina, E.V.; Gurevich, B.I.; Kalinkin, A.M. // Minerals. – 2018. – Vol. 8(11). – № 503. – DOI: 10.3390/min8110503.

51. *Kalinkin, A.* Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers: Effect of Calcite Addition and Mechanical Activation / A. Kalinkin, B. Gurevich, M. Myshenkov, M. Chislov, E. Kalinkina, I. Zvereva, Z. Zheleva, D. Paneva, V. Petkova // Minerals. – 2020. – Vol.10. – № 827. – DOI:10.3390/min10090827.

52. *Kalinkin, A.* Geopolymers Based on Mechanically Activated Fly Ash Blended with Dolomite / A. Kalinkin, B. Gurevich, E. Kalinkina, M. Chislov, I. Zvereva // Minerals. – 2021. – Vol. 11. – № 700. – DOI: 10.3390/min11070700.

53. *Kalinkin, A.* Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers / A. Kalinkin, E. Kalinkina, A. Ivanova, E. Kruglyak // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – №1367. – DOI:10.3390/min12111367.

54. *Смолий, В.А.* Формирование структуры ячеистого стекла на основе золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС / В. А. Смолий, А. С. Косарев, Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман // Стекло и керамика. – 2018. – № 8. – С. 20–24.

55. *Yatsenko, E.A.* Eco-Geopolymers Based on CHP Plant Ash-Slag Waste: Promising Materials for Road Construction in the Arctic Zone / E. A. Yatsenko, A. V. Ryabova, N. A. Vil'bitskaya, V. M. Kurdashov, S. V. Trofimov, D. A. Golovko // Glass and Ceramics. – 2022. – Vol. 78. – №. 11–12. – P. 490–493. – DOI 10.1007/s10717-022-00438-9.

56. *Яценко, Е.А.* Синтез пеностекла гидратным способом на основе различных природных материалов / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, Л.В. Климова, Б.М. Гольцман, А.В. Рябова, Д.А. Головко // Стекло и керамика. – 2020. – № 4. – С. 19–24.

57. *Яценко, Е.А.* Возможность использования в технологии экогеополимеров отходов сжигания твердых топлив ТЭЦ Арктической зоны РФ / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, Л.В. Климова, Б.М. Гольцман, А.В. Рябова, Д.А. Головко, А.А. Чумаков // Стекло и керамика. – 2021. – № 9. – С. 40–44.

58. *Фомина, Е.В.* Оценка радиационного качества шлака ОЭМК для применения его в строительных композитах / Е.В. Фомина, Е.В. Войтович, А.Е. Фомин, М.С. Лебедев, Н.И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 6. – С. 130–133.

59. *Zhang, Z.* Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture / Z. Zhang, J. L. Provis, J. Zou, A. Reid, H. Wang // Cement and Concrete Research. – 2016. – Vol. 85. – P.163–173. –

https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.007.

60. *Van Deventer, J.S.J.* Development, standardization, and applications of alkali activated concretes / J.S.J. Van Deventer, D.G. Brice, S.A. Bernal, J.L. Provis // ASTM Spec. Tech. Publ. STP. – 2013. – Vol.1566. – P. 196–212. – https://doi.org/10.1520/STP156620120083.

61. *Provis, L.* Outcomes of the round robin tests of RILEM TC 247-DTA on the durability of alkali-activated concrete / L. Provis, F. Winnefeld // MATEC Web of Conferences. – 2018. Vol. 199. – № 02024. – https://doi.org/10.1051/matecconf/201819902024.

62. *Provis, J.L.* Alkali-activated cements and concretes – Durability testing to underpin standardization / J.L. Provis // Proceedings of the Sixth International Conference on Durability of Concrete Structures, Leeds, UK. – 2019. – P.16–26.

63. *van Deventer, J.S.J.* Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement / J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson // Miner. Eng. – 2012. – Vol. 29. – P. 89–104. – https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.009.

64. *Rossi de Lima, L.M.* Future perspectives for alkali-activated materials: from existing standards to structural applications / Rossi L.M. de Lima, Y. Sun, F. Dehn, J. Provis, G. Ye, G. De Schutter // RILEM Technical Letters. – 2023. – Vol. 7. – P. 159–177.

65. *Myers, R.J.* Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: The cross-linked substituted tobermorite model / R.J. Myers, S.A. Bernal, R. San Nicolas, J.L. Provis // Langmuir. – 2013. – Vol. 29(17). – P. 5294–306. – https://doi.org/10.1021/la4000473.

66. *Bernal, S.A.* Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation / S.A. Bernal, J.L. Provis, B. Walkley, R. San Nicolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer // Cem. Concr. Res. – 2013. – Vol. 53 – P. 127–144. – https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007.

67. *Rees, C.A.* Geopolymer Gel Formation with Seeded Nucleation / C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer // Colloids Surf. A. – 2008. – Vol. 318(1–3). – P. 97–105.

68. *Duxson, P.* Designing precursors for geopolymer cements / P. Duxson, J.L. Provis // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – P. 3864–3869. –

https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x.

69. *Wang, L.* The role of zinc in metakaolin-based geopolymers / L. Wang, D.A. Geddes, B. Walkley, J.L. Provis, V. Mechtcherine, D.C.W. Tsang // Cement and Concrete Research. – 2020. – Vol. 136. – № 106194. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106194.

70. *Fernández-Jiménez, A.* Alkali-activated slag cements: Blast furnace versus ferronickel slag / A. Fernández-Jiménez, K. Arbi, A. Palomo // 34th Cement and Concrete Science Conference, 14–17 September 2014. – University of Sheffield, 2014. – P. 203–206.

71. *Puertas, F.* Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation / F. Puertas, M. Torres-Carrasco // Cement and Concrete Research. – 2014. – Vol. 57. – P. 95–104. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.12.005.

72. *Criado, M.* Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO_2/Na_2O ratio: Part I: FTIR study / M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo // Microporous and mesoporous materials. – 2007. – Vol. 106(1-3). – P. 180–191. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.02.055.

73. *Criado, M.* Effect of the SiO_2/Na_2O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey / M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 109(1–3), 525–534. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.062.

74. *Garcia-Lodeiro, I.* An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders / I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez // Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. Woodhead Publishing – 2015. – P. 19–47. – DOI: 10.1533/9781782422884.1.19.

75. *Hoyos-Montilla, A.A.* Infrared spectra experimental analyses on alkali-activated fly ash-based binders / A.A. Hoyos-Montilla, F. Puertas, J.M. Mosquera, J.I. Tobón // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – Vol. 269. – № 120698. – DOI: 10.1016/j.saa.2021.120698.

76. *Hoyos-Montilla, A.A.* Microcalorimetric study of the effect of calcium hydroxide and temperature on the alkaline activation of coal fly ash / A.A. Hoyos-Montilla, F. Puertas, J.I. Tobón // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 131. – P. 2395–2410. – DOI:10.1007/s10973-017-6715-4.

77. *Bernal, S.A.* MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders / S.A. Bernal, S.N. Rackel, R.J. Myers, R. M. de Gutiérrez, F. Puertas, J.S.J. van Deventer, J. L. Provis // Cement and Concrete Research. – 2014. Vol. 57. – P. 33–43. – https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.003.

78. *Hoyos-Montilla, A.A.* Study of the reaction stages of alkali-activated cementitious materials using microcalorimetry / A.A. Hoyos-Montilla, F. Puertas, J.I. Tobón // Advances in Cement Research. – 2021. – Vol. 33(1). – P. 1–13. – DOI:10.1680/jadcr.19.00025.

79. *Criado, M.* Reactivation of alkali-activated materials made up of fly ashes from a coal power plant / M. Criado, M. Vicent Cabedo, J. García-Ten // Cleaner Materials. – 2022. – Vol. 3. – № 100043. – 10.1016/j.clema.2022.100043.

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

81. *Palomo, A.* Alkali activated fly ashes: a cement for the future / A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco-Varela // Cem. Concr. Res. – 1999. – Vol. 29. – P. 1323–1329.

82. *Provis, J.* Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report / J. Provis, J. Deventer // RILEM TC 224-AAM. – 2014. – Vol. 13. – 388 p. – DOI: 10.1007/978-94-007-7672-2.

83. *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.

84. *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.

85. *Череватова, А.В.* Термические особенности наноструктурированного вяжущего на основе гранита / А.В. Череватова, Н.И. Кожухова, М.С. Осадчая, И.В. Жерновская, М.И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 1. – С. 62–69. – DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-1-62-69.

86. *Евтушенко, Е.И.* Изучение эффективности механоактивации отсева гранита в мельницах различного типа при синтезе наноструктурированного вяжуще-

го / Е.И. Евтушенко, А.В. Череватова, Н.И. Кожухова, М.С. Осадчая, И.В. Старостина, М.И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 11. – С. 102–112. – DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-11-102-112.

87. *Щербань, Е.М.* Современное состояние вопроса геополимерных бетонов в России и за рубежом / Е. М. Щербань // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2022. – Т. 18. – № 3(29). – С. 42–54. – DOI 10.34708/GSTOU.2022.33.96.005.

88. International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures. Technical Committee 247-DTA [Электронный ресурс] // Rilem: [web-сайт]. 12.05.2024. – Режим доступа https://www.rilem.net/groupe/247-dta-durability-testing-of-alkali-activated-materials-290.

89. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 10 мая 2016 г. № 868-р Электронный ресурс] // Static.government: [web-сайт]. 16.07.2024. – Режим доступа http://static.government.ru/media/acts/files/0001201605120005.pdf.

90. *Ng, T.S.* Sustainability with Ultra-High Performance and Geopolymer Concrete Construction / T.S. Ng, Y.L. Voo, S.J. Foster //Innovative Materials and Techniques in Concrete Construction. Springer. – 2012. – P. 81–100. – https://doi.org/10.1007/978-94-007-1997-2_5.

91. *Davidovits, J.* Geopolymer Chemistry and Properties / J. Davidovits // First European Conference on Soft Mineralurgy: Geopolymer 88, Compiegne, France, 1988. – P. 25–40.

92. *Shi, C.* Alkali-activated cements and concrete / C. Shi, P.V. Krivenko, D.M. Roy // London: CRC Press, 2014. – 392 p. – DOI: 10.1201/9781482266900.

93. *Provis, J.L.* Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications / J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer // London: CRC Press, 2009. – 454.

94. *Burciaga-Diaz, O.* Strength and durability in acid media of alkali silicate-activated metakaolin geopolymers / O. Burciaga-Diaz, J.I. Escanlante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. Vol. 95. – P. 2307–2313.

95. P. *Duxson, A.* Geopolymer technology: the current state of the art / P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer // J. Mater. Sci. – 2007. Vol. 42. – P. 2917–2933.

96. *Саламанова, М.Ш.* Строительные композиты на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации: дисс. … д-ра. техн. наук: 2.1.5. / Саламанова Мадина Шахидовна. – Махачкала, 2022. – 506 с.

97. *Zhao, J.* Eco-friendly geopolymer materials: A review of performance improvement, potential application and sustainability assessment / J. Zhao, L. Tong, B. Li, T. Chen, Ch. Wang, G. Yang, Y. Zheng // Journal of Cleaner Production. – 2021. –Vol. 307. – № 127085. – 10.1016/j.jclepro.2021.127085.

98. *Zhuang, H.J.* Resistance of geopolymer mortar to acid and chloride attacks / H.J. Zhuang, H.Y. Zhang, H. Xu // Procedia Engineering. – 2017. – Vol. 210. – P. 126–131. – https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.11.057.

99. *Duxson, P.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties / P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – Vol. 269. – Issues 1–3. P. 47–58. – https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.

100. *Aguirre-Guerrero, A.M.* A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion / A.M. Aguirre-Guerrero, R.A. Robayo-Salazar, R. M. Gutiérrez // Applied Clay Science. – 2017. – Vol. 135. – P. 437–446.

101. *Shcherban', E.M.* Increasing the Corrosion Resistance and Durability of Geopolymer Concrete Structures of Agricultural Buildings Operating in Specific Conditions of Aggressive Environments of Livestock Buildings / E.M. Shcherban', S.A. Stel'makh, A. Beskopylny, L.R. Mailyan, B. Meskhi // Appl. Sci. – 2022. – Vol. 12. – № 1655. – https://doi.org/10.3390/app1203165.

102. *Davidovits, J.* Geopolymer Chemistry and Applications. 5-th edition / J. Davidovits. – Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2020. – 677 p.

103. *Lahoti, M.*A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications / M. Lahoti, K.H. Tan, E.H. Yang // Constr. Build. Master. – 2019. – Vol. 221. – P. 514–526.

104. *Zhang, Zh.* Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers / Zh. Zhang, K. Wang, B. Mo, X. Li, X. Cui // Energy and Buildings. – 2015. – Vol. 87. – P. 220–225.

105. *Saranya, P.* Impact Resistance of GGBS-Dolomite Geopolymer Concrete Impact Resistance of GGBS-Dolomite Geopolymer Concrete / P. Saranya, N. Praveen, A.P. Shashikala // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 936. – № 012008. – 10.1088/1757-899X/936/1/012008.

106. *Li, W.* Mechanical properties of basalt fiber reinforced geopolymeric con-

crete underimpact loading / W. Li, J. Xu // Mat. Sci. Eng. – 2009. – A 505(1–2). – P. 178–86.

107. *Zailan, S.N.* Self-cleaning geopolymer concrete – A review / S.N. Zailan, N. Mahmed, M.M. Al Bakri, A.V. Sandu // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 133. – № 012026. – DOI:10.1088/1757-899X/133/1/012026.

108. *Jamstorp, E.* Influence of Drug Distribution and Solubility on Release From Geopolymer Pellets – A Finite Elements Method Study / E. Jamstorp, M. Stromme, S. Bredenberg // Journal of Pharmatseutical Sciences. – 2012. – Vol. 101. – Issue 5. – P. 1803–1810.

109. *Peng, M.X.* Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali / M.X. Peng, Z.H. Wang, S.H. Shen, Q.G. Xiao // Materials and Structures. – 2015. – Vol. 48. – Issue 3. – P. 699–708.

110. *Nasvi, M.C.M.* Geopolymer as well cement and its mechanical integrity under deep down-hole stress conditions: application for carbon capture and storage wells / M.C.M. Nasvi, T.D. Rathnaweera, E. Padmanabhan // Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources. – 2016. – Vol. 2. – Issue 4. – P. 245–256.

111. *Khosravanihaghighi, A.* Effects of SiC particle size on electrochemical and mechanical behavior of SiC-based refractory coatings / A. Khosravanihaghighi, M. Paksh // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2017. – Vol. 53. – Issue 2. – P. 909–915.

112. *Sanjayan, J.* Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer / J. Sanjayan, N. Ali, Ch. Lei, N. Giang // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 79. – P. 236–244. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.043.

113. *Esmaily, H.* Non-autoclaved high strength cellular concrete from alkali activated slag / H. Esmaily, H. Nuranian // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 26(1). – P. 200–206. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.010.

114. *Lee, B.* Engineering Performance and Applicability of Environmental Friendly Porous Concrete for a Marine Ranch Using Steel Industry By-products / B. Lee, Y. Jang, Y. Kim // Journal of the Korea Concrete Institute. – 2013. – Vol. 25(1). – P. 115–123. – DOI:10.4334/JKCI.2013.25.1.115.

115. *Kim, Y.Y.* Strength and Durability Performance of Alkali-Activated Rice

Husk Ash Geopolymer Mortar / Y.Y. Kim, B.-J. Lee, V. Saraswathy, S.-J. Kwon // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol. 1. – № 209584. – DOI:10.1155/2014/209584.

116. Круглый стол «Потенциал использования техногенных и органических отходов в производстве композиционных материалов строительного назначения для достижения экономики замкнутого цикла». [Электронный ресурс] // Rosekoakademia: [web-сайт]. 23.03.2023. – Режим доступа https://rosekoakademia.ru/news/kruglyj-stol-potencial-ispolzovaniya-texnogennyx-i-organicheskix-otxodov-v-proizvodstve-kompozicionnyx-materialov-stroitelnogo-naznacheniya-dlya-dostizheniya-ekonomiki-zamknutogo-cikla/.

117. Официальный сайт СГК. [Электронный ресурс] // Sibgenco: [web-сайт]. 15.07.2023. – Режим доступа https://sibgenco.online/news/element/na-kef-2023-eksperty-nazvali-usloviya-dlya-populyarizatsii-retsiklinga-zoloshlakov/.

118. ГОСТ 25818-2017 Зола-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. – Введ. 01.03.2018. – М: Стандартинформ, 2017. – 23 с.

119. ASTM C618-01 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete. – Entered Apr 16 2009. – Annual Book of ASTM Standard, 2002. – Vol. 4.02. P. 318–321.

120. *Ватин, Н.И.* Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н.И. Ватин, Д.В. Петросов, А.И. Калачев, П. Лахтинен // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – №4. – С. 16–21.

121. *Sirivivatnanon, V.* Guidlines for the Use of High Volume Fly Ash Concrete / V. Sirivivatnanon, H.T. Cao, R.P. Khatri, L. Bucea. – CSIRO, 1995.

122. *Wallah, S.E.* Creep Behaviour of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete / S.E. Wallah // Civ. Eng. Dimens. – 2010. – 12(2). P. 73–78. – DOI:10.9744/ced.12.2.73-78.

123. *Wallah, S.E.* Sulfate and acid resistance of fly ash-based geopolymer concrete / S.E. Wallah, D. Hardjito, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan // Proceedings of the Australian Structural Engineering Conference, Newcastle, 11 October 2005. – Australia, 2005.

124. *Song, X-J.* Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack / X-J. Song, M. Marosszeky, M. Brungs, Z-T. Chang // Proceedings of World Congress Geopolymer, Saint-Quentin, 29 June–1 July 2005. – France, 2005. – P. 157–160.

125. *Villaquirán-Caicedo, M.A.* Synthesis of ternary geopolymers based on me-

takaolin, boiler slag and rice husk ash/ M.A. Villaquirán-Caicedo, R. Mejía-de Gutiérrez // DYNA. – 2015. – Vol. 82(194). – P. 104–110. – DOI: http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v82n194.46352.

126. *Cheng, T.W.* Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag / T.W. Cheng, J.P. Chiu // Minerals Engineering. – 2003. Vol. 16. – Issue 3. P. 205–210. – https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6.

127. *Ye, N.* Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud / N. Ye, J. Yang, Sh. Liang, Y. Hu, J. Hu, B. Xiao, Q. Huang // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 111. – P. 317–325. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.099.

128. *Dupuy, C.* Alkali-activated materials based on callovo-oxfordian argillite: Formation, structure and mechanical properties / C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol // J. Ceram. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 9(2). – P. 127–140. – DOI: 10.4416/JCST2017-00086.

129. *Tognonvi, M.* High-temperature, resistant, argillite based, alkali activated materials with improved post-thermal treatment mechanical strength / M. Tognonvi, S. Petlitckaia, A. Gharzouni, M. Fricheteau, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol // Clays and Clay Miner. – 2020. – Vol.68. – P. 211–219. – https://doi.org/10.1007/s42860-020-00067-9.

130. *Changming, L.* Mechanical properties and microstructure of alkali activated Pisha sandstone geopolymer composites / L. Changming, Zh. Tingting, W. Lijiu // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 68. – P. 233–239. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.051.

131. *Dassekpo, J.-B.M.* Synthesis and characterization of alkali-activated loess and its application as protective coating / J.-B.M. Dassekpo, W. Feng, Y. Li, L. Miao, Zh. Dong, J. Ye // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 282. – № 122631. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122631.

132. *Kadarkarai, A.* Invention of sustainable geopolymer concrete made with low calcium waste wood ash / A. Kadarkarai, M. Muthukannan, A.S. Kumar, R.K. Devi // World Journal of Engineering. – 2022. – Vol. 19 – №. 6. – P. 843–853. https://doi.org/10.1108/WJE-03-2021-0162.

133. *Гузь, В.А.* Шлаки и их использование в строительной отрасли / В.А. Гузь, Е.В. Высоцкий, В.И. Жарко // Цемент и его применение. – 2009. – Вып. 4. –

С. 41–45.

134. *López, F.J.* Geopolymers Using Rice Husk Silica and Metakaolin Derivatives; Preparation and Their Characteristics / F.J. López, S. Satoshi, M. Tagaya, T. Kobayashi // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 2(5). – P. 35–43. – DOI: 10.4236/msce.2014.25006.

135. *Kabir, S.M.A.* Performance evaluation and some durability characteristics of environmental friendly palm oil clinker based geopolymer concrete, / S.M.A. Kabir, U.J. Alengaram, M.Z. Jumaat, S. Yusoff, A. Sharmin, I.I. Bashar // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 161. – P. 477–492. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.002.

136. *Yliniemi, J.* Mineral wool waste-based geopolymers / J. Yliniemi, T. Luukkonen, A. Kaiser, M. Illikainen // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 297. – № 012006. – doi:10.1088/1755-1315/297/1/012006.

137. *Amin, Sh.K.* Fabrication of geopolymer bricks using ceramic dust waste / Amin Sh.K., El–Sherbiny S.A., El–Magd A.A.M.A., Belal A., Abadir M. // Constr. Build Mater. – 2017. – №. 157. – P. 610–620. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.052.

138. *Shah, K.W.* Bond strength performance of ceramic, fly ash and GBFS ternary wastes combined alkali-activated mortars exposed to aggressive environments / K.W. Shah, G.F. Huseien // Constr. Build Mater. – 2020. – Vol. 251. – № 119088. – https://doi.org/10.1016/ j.conbuildmat.2020.119088.

139. *Kara, P.* Eco-cellular concrete / P. Kara, A. Shishkin, A. Korjakins // International Symposium on Sustainability Eco-Crete 2014, Reykjavik: ICE Rheocenter, 2014. – P. 37–42.

140. *Heah, C.Y.* Kaolin-based geopolymers with various NaOH concentrations / C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I.K. Nizar, C.M. Ruzaidi, Y.M. Liew // Int. J. Miner. Metall. Mater. – 2013. – Vol. 20. – P. 313–322. – https://doi.org/10.1007/s12613-013-0729-0.

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

142. *Kamseu, E.* Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Fe-rich aluminosilicate precursors / E. Kamseu, C.R. Kaze, J.N.N. Fekoua, U.Ch. Melo,

S. Rossignol, C. Leonelli // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 240. – № 122062. – 10.1016/j.matchemphys.2019.122062.

143. *Derouane, E.G.* EPR study of the nature and removal of iron (III) impurities in ammonium-exchanged NaY-zeolite / E.G. Derouane, M. Mestsdagh, L. Vielvoye // J. Catal. – 1974. – Vol.33(2). – P. 169–175. – 10.1016/0021-9517(74)90261-9.

144. *Djon Li Ndjock, B.I.* Rational utilization of volcanic ashes based on factors affecting their alkaline activation / B.I. Djon Li Ndjock, A. Elimbi, M. Cyr // J. Non-Cryst. Solids. – 2017. – Vol. 463. – № 31e39. – https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.024.

145. *Lemougna, P.N.* Review on the use of volcanic ashes for engineering applications / P.N. Lemougna, K.T. Wang, Q. Tang, A.N. Nzeukou, N. Billong, U.C. Melo, X. Cui // Resour. Conserv. Recycl. – 2018. – Vol. 137. – № 177e190. – https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.05.031.

146. *Nikolov, A.* Synthetic Natural Zeolite Agglomerates – Clinoptilolite-Based Geopolymers through Aluminate-Activation / A. Nikolov, H. Nugteren, O. Petrov, I. Rostovsky, T. Petrova, Z. Delcheva // Clay Minerals. – 2019. – Vol. 54(4). – P. 393–400. – doi:10.1180/clm.2019.52.

147. *Bogomazova, E.* Production of porous aluminosilicate ceramic using industrial wastes / E. Bogomazova, B. Kalinichenko, N. Kostyukov, G. Shchekinaand T. Makeeva // Glass and Ceramics. – 2011. – Vol. 68(7–8). – P.224–226. – DOI: 10.1007/s10717-011-9358-0.

148. *Zhang, Z.* Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers / Z. Zhang, H. Wang, X. Yao, Y. Zhu // Cement and Concrete Composites. – 2012. – Vol. 34(5). – P. 709–715. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.003.

149. *Zibouche, F.* Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals / F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J. de Lacaillerieand, H. Van Damme // Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 43(3–4). – P. 453–458. – DOI: 10.1016/j.clay.2008.11.001.

150. *Zhang, Z.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide / Z. Zhang, H. Wang, J. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu // Thermochimica Acta. – 2012. – Vol. 539. – P. 23–33.

151. *Rahier, H.* Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production

of inorganic polymer glasses / H. Rahier, J. Denayer, B. Van Mele // J. Mater. Sci. – 2003. – Vol. 38(14). – P. 3131–3136. – https://doi.org/10.1023/A:1024733431657.

152. *Zhang, Z.* Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction / Z. Zhang, J. Provis, A. Reid, H. Wang // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 56. – P. 113–127. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081.

153. *Chindaprasirt, P.* Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems / P. Chindaprasirt, P. De Silva, K. Sagoe-Crentsil, S. Hanjitsuwan // Journal of Materials Science – 2012. – Vol. 47. – P. 4876–4883. – DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-012-6353-y.

154. *Farhan, K.Z.* Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review / K.Z. Farhan, M.A.M. Johari, R. Demirbog // Constr. Build. Mater. – 2020. – Vol. 264. – № 120276. – doi:10.1016/j.conbuildmat.20200.

155. *Tempest, B.* Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete / B. Tempest, O. Sanusi, J. Gergely, V. Ogunro, D. Weggel // World of Coal Ash (WOCA) Conference, Lexington, 2009. – P. 1–17.

156. *McLellan, B. C.* Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement / B.C. McLellan, R.P. Williams, J. Lay, A. Van Riessen, G.D. Corder // Journal of Cleaner Production. – 2011. – Vol. 19(9). – P. 1080–1090. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.02.010.

157. *Witherspoon, R.* Energy and emissions analysis of fly ash based geopolymers / R. Witherspoon, H. Wang, T. Aravinthan, T. Omar // Solutions for a Sustainable Planet: SSEE 2009. – 311 p.

158. *Provis, J.L.* Advances in understanding alkali-activated materials / J.L. Provis, A. Palomo, C. Shi // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 78. – P.110–125. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.04.013.

159. *Fawer, M.* Life cycle inventories for the production of sodium silicates / M. Fawer, M. Concannon, W. Rieber // The International Journal of Life Cycle Assessment. – 1999. – Vol. 4(4). – P. 207–212. – https://doi.org/10.1007/BF02979498.

160. *Pacheco-Torgal, F.* Alkali activated geopolymeric binder using tungsten mine waste: preliminary investigation / F. Pacheco-Torgal, J.P. Castro-Games, S. Jalali // Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions. – 2005. – P. 93–98.

161. *Kaya, M.* The Effect of Sodium and Magnesium Sulfate on Physico-Mechanical and Microstructural Properties of Kaolin and Ceramic Powder-Based Geopolymer Mortar / M. Kaya, F. Köksal, M. Nodehi, M. Bayram, O. Gencel, T. Ozbakkaloglu // Sustainability. – 2022. – Vol. 14. – № 13496. https://doi.org/10.3390/su142013496.

162. *Ma, C.* Clean and low-alkalinity one-part geopolymeric cement: Effects of sodium sulfate on microstructure and properties / C. Ma, B. Zhao, L. Wang, G. Long, Y. Xie // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 252. – 119279. – https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119279.

163. *Ngnie, G.* Effect of NaOH-treated sawdust incorporated in geopolymer matrix on compressive strength and adsorption property / G. Ngnie, R. Atangana, G. Tomou-Mbahim, L.M. Sambang, G. Dedzo, K.H. Tchakoute, C. Rüscher, E. Ngameni // RSC Applied Interfaces. – 2024. – 10.1039/D4LF00176A.

164. *Louati, S.* Acid based geopolymerization kinetics: Effect of clay particle size / S. Louati, S. Baklouti, B. Samet // Applied Clay Science. – 2016. – Vol. 132–133. – P. 571–578. – https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.007.

165. *Celerier, H.* Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers / H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 493. – P. 94–98. – https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.044.

166. *Perera, D.* Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials / D. Perera, J. Hanna, J. Davis, M. Blackford, B. Latella, Y. Sasaki, E. Vance // J. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 43. – P. 6562–6566. – https://doi.org/10.1007/s10853-008-2913-6.

167. *Khabbouchi, M.* Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature / M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, Ch. Zanelli, M. Doggy, M. Dondi, E. Srasra // Applied Clay Science. – 2017. – Vol. 146. – P. 510–516. – https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.006.

168. *Tchakouté, H.K.* Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements / K. Tchakouté, C.H. Rüscher, E. Kamseu, F. Andreola, C. Leonelli // Applied Clay Science. – 2017. – Vol. 147. – P. 184–194. – https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.036.

169. *Tchakouté, H.K.* Mechanical and microstructural properties of metakaolin-

based geopolymer cements from sodium water glass and phosphoric acid solution as hardeners: a comparative study / H.K. Tchakouté, C.H. Rüscher // Appl. Clay Sci. – 2017. – Vol. 140. – P. 81–87. – DOI: 10.1016/j.clay.2017.02.002.

170. *Cui, X.M.* A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss / X.M. Cui, L.P. Liu, Y. He, J.Y. Chen, J. Zhou // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 130(1–2). – P. 1–4. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.06.039.

171. *Douiri, H.* Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H_3PO_4 / H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh // Mater. Lett. – 2014. – Vol. 116. – P. 9–12. – DOI: 10.1016/j.matlet.2013.10.075

172. *Douiri, H.* Enhanced dielectric performance of metakaolin – H_3PO_4 geopolymers / H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh // Mater Lett. – 2015. – Vol. 164. – P. 299–302. – DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.172.

173. *Loewenstein, W.* The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates / W. Loewenstein // American Mineralogist. – 1954. – Vol. 39. – P. 92–96.

174. *Davidovits, J.* Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials / J. Davidovits // Journal of Thermal Analysis. – 1991. – Vol. 37. – P. 1633–1656. – DOI: https://doi.org/10.1007/bf01912193.

175. *Davidovits, J.* Solid phase synthesis of a mineral block polymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers / J. Davidovits // New Polymers of high stability: IUPAC International Symposium on Macromolecules. Topic III, Stockholm, August 30 – September 1, 1976. – P. 1–14.

176. *Gowers, K.* Measurement of Concrete Resistivity for Assessment of Corrosion / K. Gowers, S. Millard // Aci. Mater. J. – 1999. – Vol. 96(5). – P. 536–541.

177. *Глуховский, В.Д.* Гидратация и структурообразование шлакощелочного вяжущего / В.Д. Глуховский // Избранные труды. – 1992. – Р. 109–115.

178. *Gharzouni, A.* Effect of the Reactivity of Alkaline Solution and Metakaolin On Geopolymer Formation / A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol // J. Non-Cryst. Solids. – 2015. – Vol. 410. – P. 127–134. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021.

179. *Fernández-Jiménez, A.* Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model / A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado //

Cem. Concr. Res. – 2005. – Vol. 35(6). – P. 1204–1209. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.08.021.

180. *Zhu, X.* Early-stage geopolymerization process of metakaolin-based geopolymer / X. Zhu, H. Qian, H. Wu, Q. Zhou, H. Feng, Q. Zeng, Y. Tian, Sh. Ruan, Y. Zhang, Sh. Chen, D. Yan // Materials. – 2022. – Vol. 15. – № 6125. – DOI: 10.3390/ma15176125.

181. *Živica, V.* Properties of Metakaolin Geopolymer Hardened Paste Prepared by High-Pressure Compaction / V. Živica, S. Balkovic, M. Drabik // Constr. Build. Mater. – 2011. – Vol. 25(5). – P. 2206–2213. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.004.

182. *Malden, P. J.* Substitution by iron in kaolinite / P.J. Malden, R.E. Meads // Nature. – 1967. – Vol. 215. – P. 844–846. – https://doi.org/10.1038/215844b0.

183. *Trolard, F. A* Model of Fe^{3+} kaolinite, Al^{3+} goethite, Al^{3+} hematite equilibria in laterites / F. Trolard, Y. Tardy // Clay Minerals. – 1989. – Vol. 24. – P. 1–21. – DOI: 10.1180/claymin.1989.024.1.01.

184. *Paduani, C.* Mineralogical characterization of iron-rich clayey soils from the middle plateau in the southern region of Brazil / C. Paduani, C. A. Samudio Pérez, D. Gobbi, J. D. Ardisson // Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 42. – P. 559–562. – DOI: 10.1016/j.clay.2008.03.008.

185. *Traore, K.* Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix / K. Traore, T.S. Kabre, P. Blanchart // Ceramics International. – 2003. – Vol. 29 – P. 377–383. – DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00148-7.

186. *Davidovits, J.* Ferro-sialate Geopolymers (-Fe-O-Si-O-Al-O-) / J. Davidovits, R. Davidovits // Geopolymer Institute Library, Technical Paper. – 2020. – № 27. – P. 1–6. – DOI: 10.13140/RG.2.2.25792.89608.

187. *Liu, L.P.* Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers / L.P. Liu, X.M. Cui, S.H. Qiu, J.L. Yu, L. Zhang // Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol. 50. – P. 600–603. – DOI: 10.1016/j.clay.2010.10.004.

188. *Tome, S.* Structural and Physico-mechanical Investigations of Mine Tailing-Calcined Kaolinite Based Phosphate Geopolymer Binder / S. Tome, C.N. Bewa, A. Nana, J.G.D. Nemaleu, M.A. Etoh, H.K. Tchakouté, S. Kumar, J. Etame // Silicon – 2021. – Vol. 14. – P. 3563–3570. – https://doi.org/10.1007/s12633-021-01137-w.

189. *Henrichs, S.M.* Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity / S.M. Henrichs // Mar. Chem. – 1992. – Vol. 39(1–3). – P. 119–

149. – doi:10.1016/0304-4203(92)90098-u.

190. *Wang, Y.-S.* Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: A Comparative Review / Y.-S. Wang, Y. Alrefaei, J.-G. Dai // Front. Mater. – 2019. – Vol. 6. № 106. – DOI: 10.3389/fmats.2019.00106.

191. *Kim, D.* Geo-polymerization of biopolymers: a preliminary inquiry / D. Kim, I.G. Petrisor, T.F. Yen // Carbohyd. Polym. – 2004. – Vol. 56. – P. 213–217. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.02.006.

192. *Kim, D.* Geopolymer formation and its unique properties / D. Kim, H.-T. Lai, G.V. Chilingar, T.F. Yen // Environ. Geol. – 2006. – Vol. 51(1). – P. 103–111. – DOI: 10.1007/s00254-006-0308-z.

193. *Tissot, B.* Petroleum Formation and Occurrence / B. Tissot, D. H. Welte. – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 238 p.

194. *Tegelaar, E. W.* Scope and limitations of several pyrolysis methods in the structural elucidation of a macromolecular plant constituent in the leaf cuticle of Agave americana L / E.W. Tegelaar, J.W. de Leeuw, C. Largeau, S. Derenne, H.-R. Schulten, R. Müller, J.J. Boon, M. Nip, J.C.M. Sprenkels // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1989. – Vol. 15. – P. 29–54. – DOI:10.1016/0165-2370(89)85021-1.

195. *Davidovits, J.* Geopolymer Chemistry and Applications 3rd edition / J. Davidovits. – Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2011. – 612 p.

196. *Van Deventer, J.* Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials / J. Van Deventer, J. Provis, P. Duxson, D. Brice // Waste and Biomass Valorization. – 2010. – Vol. 1(1). – P. 145–155. – DOI: 10.1007/s12649-010-9015-9.

197. *Zehua, J.* Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review / J. Zehua, P. Yuansheng // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 231. – P. 256–267. – DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.041.

198. *Кривенко, П.В.* Щелочные алюмосиликатные полимеры / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинская, О.А. Бродко, Г.В. Желудков // Материалы для строительных конструкций. ICMB'94: тез. докл. Ш Междунар. научн. конф. – Днепропетровск, 1994. – С. 13.

199. *Iftikhar, S.* Synthesis and characterization of sustainable geopolymer green clay bricks: An alterna / S. Iftikhar, K. Rashid, E.U. Haq, I. Zafar, F.K. Alqahtani, M.I.

Khan // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 259(2). – № 119659. – doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119659.

200. *Nath, P.* Flexural strength and elastic modulus of ambient-cured blended low-calcium fly ash geopolymer concrete / P. Nath, P. Kumar Sarker // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 130. – P. 22–31. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.034.

201. *Beskopylny, A.N.* The Influence of Composition and Recipe Dosage on the Strength Characteristics of New Geopolymer Concrete with the Use of Stone Flour. / A.N. Beskopylny, E.M. Shcherban', S.A. Stel'makh, L.R. Mailyan, B. Meskhi, D. El'shaeva // Appl. Sci. – 2022. – Vol. 12. – № 613. https://doi.org/10.3390/app12020613.

202. *Temuujin, J.* Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars / J. Temuujin, A. Van Riessen, K.J.D. MacKenzie // Constr. Build. Mater. – 2010. – 24(10). – P. 1906–1910. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.012.

203. *Kuenzel, C.* Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers / C. Kuenzel, L. Li, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman // Constr. Build. Mater. – 2014. – Vol. 66. – P. 442–446. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.058.

204. *Davidovits, J.* Geopolymer cement. A Review / J. Davidovits // Geopolymer Institute, Tech. Pap. – 2013. – Vol. 21. – P. 1–11 https://www.geopolymer.org/library/technical-papers/21-geopolymer-cement-review-2013/.

205. *Omary, S.* Mix design and recycled aggregates effects on the concrete's properties / S. Omary, E. Ghorbel, G. Wardeh, M.D. Nguyen // Int. J. Civ. Eng. – 2018. – Vol. 16(8). – P. 973–992. – DOI: 10.1007/s40999-017-0247-y.

206. *Dadsetan, S.* Construction and demolition waste in geopolymer concrete technology: a review / S. Dadsetan, H. Siad, M. Lachemi, M. Sahmaran // Mag. Concr. Res. – 2019. – Vol. 71(23). – P. 1232–1252. – DOI:10.1016/J.CEMCONCOMP.2021.104088.

207. *Palaniraj, S.* Strength and durability studies on geopolymer recycled aggregate concrete / S. Palaniraj // Int. J. Eng. Technol. – 2018. – 7(2.24). – P. 370–375. – DOI: 10.14419/ijet.v7i2.24.12087.

208. *Wongsa, A.* Use of recycled aggregates in pressed fly ash geopolymer con-

crete / A. Wongsa, A. Siriwattanakarn, P. Nuaklong, V. Sata, P. Sukontasukkul, P. Chindaprasirt // Environ. Prog. Sustain. Energy. – 2020. – 39(2). – № e13327. – DOI: 10.1002/ep.13327.

209. *Shi, X.S.* Discussion on properties and microstructure of geopolymer concrete containing fly ash and recycled aggregate / X.S. Shi, Q.Y. Wang, X.L. Zhao, F. Collins // Adv. Mater. Res. – 2012. – Vol. 450. – P. 1577–1583. – 10.4028/www.scientific.net/AMR.450-451.1577.

210. *Koushkbaghi, M.* Influence of different monomer ratios and recycled concrete aggregate on mechanical properties and durability of geopolymer concretes / M. Koushkbaghi, P. Alipour, B. Tahmouresi, E. Mohseni, A. Saradar, P.K. Sarker // Construct. Build. Mater. – 2019. – Vol. – 205. – P. 519–528. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.174.

211. *Hasnaoui, A.* Performance of metakaolin/slag-based geopolymer concrete made with recycled fine and coarse aggregates / A. Hasnaoui, E. Ghorbel, G. Wardeh // Journal of Building Engineering. – 2021. – Vol. 42. – № 102813. – https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102813.

212. *Nuaklong, P.* Properties of metakaolin-high calcium fly ash geopolymer concrete containing recycled aggregate from crushed concrete specimens / P. Nuaklong, V. Sata, P. Chindaprasirt // Construct. Build. Mater. – 2018. – Vol. 161. – P. 365–373. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.152.

213. *Ajith, A.* Effect of Chemically Activated Fly Ash on Concrete / A. Ajith, K. Raveendran // Structural Engineering and Construction Management: Proceedings of SECON'19, Angamaly, Kerala, India, 15–16 May, 2019. – C 221-235. – DOI: 10.1007/978-3-030-26365-2_22.

214. *Li, Z.* Nano-engineered, Nano-engineered, Fly Ash-Based Geopolymer Composites: An Overview / Z. Li, M.-E. Fei, Ch. Huyan, X. Shi // Resources, Conservation & Recycling. – 2021. – Vol. 168. – № 105334. – https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105334.

215. *Phoo-ngernkham, T.* The effect of adding nano-SiO_2 and nano-Al_2O_3 on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature / T. Phoo-ngernkham, P. Chindaprasirt, V. Sata, S. Hanjitsuwan, S. Hatanaka // Materials & Design. – 2014. – Vol. 55. – P. 58–65. – doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.049.

216. *Bai, Z.* A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-

activated geopolymer systems: Effects of chemical additives / Z. Bai, Z. Hong, F. Pan, Z. Pu // Journal of Building Engineering. – 2022. – Vol. 49. – № 104056. – DOI: 10.1016/j.jobe.2022.104056.

217. *Zhao, Y.* Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash / Y. Zhao, J. Ye, X. Lu, M. Liu, Y. Lin, W. Gong, G. Ning // J Hazard Mater. – 2010. – Vol. 174. – P. 108–112. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.023.

218. *Aguilar, R.A.* Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates / R.A. Aguilar, O.B. Díaz, J.I.E. García // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24(7). – P. 1166–1175. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.024.

219. *Al Bakri Abdullah, M.M.* Fly ash-based geopolymer lightweight concrete using foaming agent / M.M. Al Bakri Abdullah, K. Hussin, M. Bnhussain, K.N. Ismail, Z. Yahya, R.A. Razak // Int. J. Mol. Sci. – 2012. – Vol. 13(6). – P. 7186–7198. – DOI: 10.3390/ijms13067186.

220. *Ul Haq, E.* Microwave synthesis of thermal insulating foams from coal derived bottom ash / E. Ul Haq, A. Licciulli // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 130. – P. 263–267. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.017.

221. *Vaou, V.* Thermal insulating foamy geopolymers from perlite / V. Vaou, D. Panias // Minerals Engineering. – 2010. – Vol. 23(14). – P. 1146–1151. – DOI: 10.1016/j.mineng.2010.07.015.

222. *Davidovits, J.* About geopolymerization [Электронный ресурс] // Geopolymer: [web-сайт]. 29.10.2024. – Режим доступа http://www.geopolymer.org/science/about-geopolymerization.

223. Hyssil.com, (2014). Geopolymer Cellular Precast Panel. [Электронный ресурс] // Hyssil: [web-сайт]. 4.02.2023. – Режим доступа http://www.hyssil.com/geopolymercellularprecastpanel.

224. Patent US 20140264140A1 High-strength geopolymer composite cellular concrete // Gong W., LutzeIan W. Pegg L. Publication date: 18.09.2014.

225. Patent CN 102584323 Geopolymeric light porous material and preparation method thereof // Cui X. Publication date: 18.07.2012.

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

DOI:10.1016/J.CONBUILDMAT.2009.12.023.

227. *Fletcher, R.A.* The composition range of aluminosilicate geopolymers / R.A. Fletcher, K.J.D MacKenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 25(9). – 1471–1477. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.001.

228. *Abdullah, M.* Fly Ash Porous Material using Geopolymerization Process for High Temperature Exposure / M. Abdullah, L. Jamaludin, K. Hussin, M. Bnhussain, C. Ghazali, M. Ahmad // IJMS. – 2012. – Vol. 13(12). – P. 4388–4395. – DOI: 10.3390/ijms13044388.

229. *Kamseu, E.* Cumulative pore volume, pore size distribution and phases percolation in porous inorganic polymer composites: Relation microstructure and effective thermal conductivity / E. Kamseu, Z.N. Gouloure, B. Ali, S. Zekeng, U. Melo, S. Rossignol, C. Leonelli // Energy and Buildings. – 2015. – Vol. 88. – P. 45–56. – DOI: 10.1016/j.enbuild.2014.11.066.

230. *Henon, J.* Potassium geopolymer foams made with silica fume pore forming agent for thermal insulation / J. Henon, A. Alzina, S. Rossignol // Journal of Porous Materials. – 2012. – Vol. 20(1). – P. 37–46. – DOI: 10.1007/s10934-012-9572-3.

231. *Zhao, Y.* Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash / Y. Zhao, J. Ye, X. Lu, M. Liu, Y. Lin, W. Gong, G. Ning // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 174(1–3). – P. 108–112. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.023.

232. *Hernández-Zaragoza, J.* Cellular Concrete Bricks with Recycled Expanded Polystyrene Aggregate / J. Hernández-Zaragoza, T. López-Lara, J. Horta-Rangel, C. López-Cajún, E. Rojas-González, F. García-Rodríguez, J. Adue // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – № 160162. P. 1–5. – DOI: 10.1155/2013/160162.

233. *Kamseu, E.* Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements / E. Kamseu, B. Nait-Ali, M. Bignozzi, C. Leonelli, S. Rossignol, D. Smith // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32(8). – P. 1593–1603. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.030.

234. *Zhang, Z.* Effects of fly ash source and curing procedure on strength development of geopolymers. In: incorporating sustainable practice in mechanics of structures and materials / Z. Zhang, H. Wang, A. Reid, T. Aravinthan // 21st Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials (ACMSM 21), Melbourne,

Australia 07–10 December, 2010. – P. 1–5.

235. *Hajimohammadi, A.* Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation / A. Hajimohammadi, J. Provis, J. van Deventer // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22(18). – P. 5199–5208.

236. *Aydın, S.* Effect of pumice and fly ash incorporation on high temperature resistance of cement based mortars / S. Aydın, B. Baradan // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37(6). – P. 988–995. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.02.005.

237. *Buchwald, A.* Incorporation of Aluminate into Silicate Gels and its Effect on the Foamability and Water Resistance / A. Buchwald, R. Oesterheld, H. Hilbig // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Vol. 93(10). – P. 3370–3376. – DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03842.x.

238. *Laukaitis, A.* The effect of foam polystyrene granules on cement composite properties / A. Laukaitis, R. Žurauskasa, J. Kerien // Cement and Concrete Composites. – 2005. – Vol. 27. – Issue 1. – P. 41–47. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2003.09.004.

239. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии / Н.В. Белов. – Москва: Недра, 1976. – 344 с.

240. *Bao, Y.* Preparation and Properties of Hydroceramic Waste Forms Made with Simulated Hanford Low-Activity Waste / Y. Bao, M.W. Grutzeck, C.M. Jantzen // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88. – № 3287. – DOI:10.1111/J.1551-2916.2005.00775.X.

241. *Rahier, H.* Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses / H. Rahier, B. Mele, M. Biesemans, J. Wastiels, X. Wu // Journal of Materials Science. – 1996. – Vol. 31. – P. 71–79. – https://doi.org/10.1007/BF00355128.

242. *Darryl, S.* Hydroceramics, a "new" cementitious waste form material for U.S. defense-type reprocessing waste / S. Darryl // Materials Research Innovations. – 2002. – Vol. 6. – P. 96–104. – DOI: 10.1007/s10019-002-0193-3.

243. *Mallicoat, S.* Novel, alkali-bonded, ceramic filtration membranes / S. Mallicoat, P. Sarin, W.M. Kriven // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 2005. – Vol. 26. – P. 37–44. – DOI: 10.1002/9780470291283.ch5.

244. *Duxson, P.* The role of inorganic polymer technology in the development of «green concrete» / P. Duxson, J.L. Provis, C. Grant, J.S Lukey, J. van Deventer // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37. – P. 1590–1597. – doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.018.

245. *North, M. R.* Kinetics of Silicate Exchange in Alkaline Aluminosilicate Solutions / M.R. North, T.W. Swaddle // Inorganic Chemistry. – 2000. – Vol. 39. – №. 12. – P. 2661–2665. – DOI: 10.1021/ic0000707.

246. *Sofi, M.* Bond performance of reinforcing bars in inorganic polymer concrete (IPC) / M. Sofi, J.S.J. van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Lukey // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 3107–3116. – DOI:10.1007/s10853-006-0534-5.

247. *Калашников, В.И.* Перспективы создания геосинтетических вяжущих из высокодисперсных горных пород / В.И. Калашников, В.Л. Хвастунов, М.Н. Мороз, С.В. Калашников, М.А. Дудукин, В.Я. Кудашов // Десятые академические чтения РААСН. – 2006. – С. 201–203.

248. *Glukhovsky, V.D.* Ancient, modern and future concretes / V.D. Glukhovsky // Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev: VIPOL Stock Company, 1994. – P. 1–9.

249. *Глуховский, В.Д.* Избранные труды / В.Д. Глуховский. – К.: Будивельник, 1992. – 208 с.

250. *Будников, П.П.* Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М.: Стройиздат, 1953 – 228 с.

251. *Стефанов, Б.В.* Справочник по технологии сборного железобетона / Б.В. Стефанов. – К.: Выща школа. Головное издательство, 1978. – 228 с.

252. *Глуховский, В.Д.* Бетоны прошлого, настоящего и будущего. Избранные труды / В.Д. Глуховский. – К.: Будівельник, 1992. – С. 124–129.

253. *Davidovits, J.* Chemistry of geopolymeric systems terminology / J. Davidovits // Proceeding of, Second International Conference Geopolymer, 1999. – P. 9–40.

254. *Krivenko P.* Alkali Activated Cements Versus Geopolymers / P. Krivenko // Civil. Eng. Res. – 2017. – Vol. 1. – № 555574. – DOI: 10.19080/CERJ.2017.01.555574.

255. *Huang, Y.* The influence of α-Al_2O_3 addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products / Y. Huang, M. Han // Journal of Hazardous Materials. – 2011. –Vol. 193. – P. 90–94. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.029.

256. *Pimraksaa, K.* Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na_2O/Al_2O_3 and SiO_2/Al_2O_3 ratios / K. Pimraksaa, P. Chindaprasirt, A. Rungchet, K. Sagoe-Crentsil, T. Sato // Materials Science and Engineering A. –

2011. – Vol. 528. – P. 6616–6623. – DOI: 10.1016/j.msea.2011.04.044.

257. *Feng, D.* Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers / D. Feng, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – 95(2). – P. 565–572.

258. *Bell, J. L.* Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part II: K-Based Geopolymer / J.L. Bell, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92(3). – P. 607–615. – DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02922.x.

259. *He, P.* Thermal evolution and crystallization kinetics of potassium-based geopolymer / P. He, D. Jia, M. Wang, Y. Zhou // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – P. 59–63. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.08.008.

260. *Wagh, A.S.* Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I. A Dissolution Model of Formation / A.S. Wagh, S.Y. Yeong // Journal Ceramic Society. – 2003. – Vol. 86(11). – P. 1838–1844. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03569.x.

261. *Wagh, A.S.* Chemically Bonded Phosphate Ceramics-A Novel Class of – Geopolymers / A.S. Wagh // Ceramic Transactions. – 2012. – Vol. 165. – P. 1. – 0.1002/9781118408353.ch10.

262. *Глуховский, В. Д.* Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова, С. Е. Максунов. – Киев: Выща школа, 1991. – 242 с.

263. *Cherevatova, A.V.* Principles of creating nanostuctured binders based on HCBS / A.V. Cherevatova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2010. – Vol. 51. – №2. – P. 118 – 120.

264. *Череватова, А.В*. Особенности реотехнологических свойств наноструктурированного алюмосиликатного вяжущего в присутствии комплексных модификаторов различной природы / А.В. Череватова, Н.И. Кожухова, М.С. Осадчая, И.В. Жерновский // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 9. – С. 36–39.

265. *Blatov, V. A.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // Crystal Growth & Design. – 2014. – Vol. 14(7). – P. 3576–3586. – DOI:10.1021/cg500498k.

266. *Pacheco-Torgal, F.* Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture / F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali // Construction and Building Materials. – 2008. – Vol. 22. – P. 1315–1322.

267. *Krivenko, P.V.* Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix / Krivenko P.V., Kovalchuk G.Y. // Journal of materials science. – 2007. – Vol. 42. – Issue 9. – P. 2944–2952. – https://doi.org/10.1007/s10853-006-0528-3.

268. *Wardhono, A.* Comparison of long term performance between alkali activated slag and fly ash geopolymer concretes / A. Wardhono, Ch. Gunasekara, W.D. Law, S. Setunge // Constr. Build. Mater. – 2017. – Vol. 143. – P. 272–279. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.153.

269. *Sung, G.R.* The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators / G.R. Sung, B.L. Young, T.K. Kyung, S.C. Young // Constr. Build. Mater. – 2013. – Vol. 47. – P. 409–418. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069.

270. *Siauciunas, R.* The impact of Na_2O on the synthesis of α-C_2SH with different mineral composition and the stability of intermediate and final products / R. Siauciunas, A. Bankauskaite, K. Baltakys, M. Stankeviciute // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – Issue 2. – Part B. – P. 2846-2851. – https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.291.

271. *Okada, Y.* Thermal Decomposition of Tricalcium Silicate Hydrate / Y. Okada, H. Ishida, T. Mitsuda // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77(9). – P. 2277–2282. – DOI:10.1111/j.1151-2916.1994.tb04.

272. *Строкова, В.В.* Влияние типоморфизма минерального сырья на синтез строительных материалов: монография / В.В. Строкова, А.В. Шамшуров. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2008. – 211 с.

273. *Строкова, В.В.* Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом типоморфизма сырья: дисс. … д-ра техн. наук: 05.23.05 / Строкова Валерия Валерьевна. – Белгород, 2004. – 440 с.

274. Нелюбова В.В. Научно-технологические основы модифицирования материалов автоклавного твердения минеральными суспензиями: дисс. … д-ра. техн. наук: 2.1.5 / Нелюбова Виктория Викторовна. – Белгород, 2021. – 463 с.

275. *Жариков, В.А.* Парагенезис минералов, фации и формации / В.А. Жариков // Записки ВМО. – 1968. – Вып. 4. – С. 510–514.

276. *Жерновский, И.В.* К проблеме фазово-размерной гетерогенности минерального сырья как фактора структурообразования строительных материалов / И.В. Жерновский, В.В. Строкова // Вестник Волгогр. гос. архит.-строит. ун-та. Сер.:

Стр-во и архит. – 2013. – Вып. 31(50). – Ч. 2. Строительные науки. – С. 112–118.

277. *Жерновский, И. В.* Вариативность фазовой и размерной гетерогенности сырья как фактор управления структурообразованием композитов / И. В. Жерновский, В. В. Строкова // Наукоемкие технологии и инновации: Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения), Белгород, 9–10 октября 2014 года. Т.3. – Белгород, 2014. – С. 148–155.

278. *Davidovits, J.* Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology / J. Davidovits // Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer'99, Saint Qunentin, 1999. – P. 9–39.

279. *Ismail, I.* Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash / I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis, R. S. Nicolas, S. Hamdan, J. S.J. van Deventer // Cement and Concrete Composites. – 2014. – Vol. 45. – P. 125–135. – https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006.

280. *Irfan Khan, M.* Effect of Na/Al and Si/Al ratios on adhesion strength of geopolymers as coating material / M. Irfan Khan, K. Azizi, S. Sufian, Z. Man // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 625. – P. 85–89. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.625.85.

281. *Phoo-ngernkham, T.* Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA–GBFS geopolymer / T. Phoo-ngernkham, A. Maegawa, N. Mishima, Sh. Hatanaka, P. Chindaprasirt, // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 91. – P. 1–8. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.001.

282. *Somna, K.* NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature / K. Somna, Ch. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt // Fuel. – 2011. – Vol. 90. – Issue 6. – P. 2118–2124. – https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.018.

283. *Temuujin, J.* Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature / J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen // Journal of Materials Processing Technology. – 2009. – Vol. 209. – Issues 12–13. – P. 5276–5280. – https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.03.016.

284. *Rashad, A.M.* Hydration and properties of sodium sulfate activated slag / A.M. Rashad, Y. Bai, P.A.M. Basheer, N.B. Milestone, N.C. Collier // Cement and

Concrete Composites. – 2013. – Vol. 37. – P. 20–29. – https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010.

285. *Elyamany, H.E.* Setting time and 7-day strength of geopolymer mortar with various binders / H.E. Elyamany, E.A.E.M. Abd, A.M. Elshaboury // Constr. Build. Master. – 2018. – Vol. 187. – P. 974–983. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.025.

286. *Yuan, R.* Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism / R. Yuan, Q. Gao, S. Ouyang // J. Wuhan Univ. Technol. (Transp. Sci. Eng.). – 1987. – Vol. 3. – P. 297–302.

287. *Beskopylny, A.N.* Developing Environmentally Sustainable and Cost-Effective Geopolymer Concrete with Improved Characteristics / A.N. Beskopylny, S.A. Stel'makh, E.M. Shcherban', L.R. Mailyan, B. Meskhi, D. El'shaeva, V. Varavka // Sustainability – 2021. – Vol. 13. – № 13607. – https://doi.org/10.3390/su132413607.

288. *Pu, X.* Research on retardation of high strength alkali slag cement and concrete / X. Pu, C. Yang, C. Gan // Cemento – 1992. – Vol. 10. – P.32–36.

289. *Malkawi, A.B.* Effects of alkaline solution on properties of the HCFA geopolymer mortars / A.B. Malkawi, M.F. Nuruddin, A. Fauzi, H. Almattarneh, B.S. Mohammed // Procedia Eng. – 2016. – Vol. 148. – P. 710–717. – DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.581.

290. *Sathonsaowaphak, A.* Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar / A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa // J. Hazard Mater. – 2009. – Vol. 168. – P. 44–50. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.120.

291. *Arnoult, M.* How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution / M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol // J. Non-Cryst. Solids. – 2018. – Vol. 495. – P. 59–66. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.036.

292. *Phoo-ngernkham, T.* High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material / T. Phoo-ngernkham, V. Sata, S. Hanjitsuwan, Ch. Ridtirud, Sh. Hatanaka, P. Chindaprasirt // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 98. – P. 482–488. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.139.

293. *Vasconcelos, E.* Concrete Retrofitting Using CFRP and Geopolymer Mortars / E. Vasconcelos, S. Fernandes, J.L. Aguiar, F. Pacheco-Torgal // Materials Science Forum. – 2012. – Vol. 730–732. – P. 427–432. – 10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.427.

294. *Zhang, H.Y.* Characterizing the bond strength of geopolymers at ambient and elevated temperatures / H.Y. Zhang, V. Kodur, Sh. L. Qi, B. Wu // Cement and Concrete Composites. – 2015. – Vol. 58. – P. 40–49. – https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.006.

295. *Nam, J.* Frost resistance of polyvinyl alcohol fiber and polypropylene fiber reinforced cementitious composites under freeze thaw cycling / J. Nam, G. Kim, B. Lee, R. Hasegawa, Y. Hama // Compos. B Eng. – 2016. – Vol. 90. – P. 241–250. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.12.009.

296. *Karahan, O.* The durability properties of polypropylene fiber reinforced fly ash concrete / O. Karahan, C.D. Atis // Mater. Des. – 2011. – Vol. 32(2). – P. 1044–1049. – DOI: 10.1016/j.matdes.2010.07.011.

297. *Dias, D.P.* Fracture toughness of geopolymeric concretes reinforced with basalt fibers / D.P. Dias, C. Thaumaturgo // Cem. Concr. Compos. – 2005. – Vol. 27. – P. 49–54. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.044.

298. *Yuan, J.K.* Novel geopolymer based composites reinforced with stainless steel mesh and chromium powder / J.K. Yuan, P.G. He, P.F. Zhang, D.C. Jia, D.L. Cai, Z.H. Yang, X.M. Duan, S.J. Wang, Y. Zhou // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 150(2). – P. 89–94. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.170.

299. *Lin, T.S.* Effects of fibre content on mechanical properties and fracture behaviour of short carbon fibre reinforced geopolymer matrix composites / T.S. Lin, D.C. Jia, M.R. Wang, P.G. He, D. Liang // Bull. Mater. Sci. – 2009. – Vol. 32. – P. 77–81. – DOI: 10.1007/s12034-009-0011-2.

300. *Al-mashhadani, M.M.* Mechanical and microstructural characterization of fiber reinforced fly ash based geopolymer composites / M.M. Al-mashhadani, O. Canpolat, Y. Aygörmez, M. Uysal, S. Erdem // Construct. Build. Mater. – 2018. – Vol. 167. – P. 505–513. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.061.

301. *Ranjbar, N.* Fiber-reinforced geopolymer composites: a review / N. Ranjbar, M.Z. Zhang // Cement Concr. Compos. – 2020. – Vol. 107. – № 103498. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103498.

302. *Ekaputri, J.* Improving Geopolymer Characteristics with Addition of Poly-Vinyl Alcohol (PVA) Fibers / J. Ekaputri, Ch. Fujiyama // Civil Engineering Dimension. – 2021. – Vol. 23. – P. 28–34. – 10.9744/CED.23.1.28-34.

303. *Ren, D.* Durability performances of wollastonite, tremolite and basalt fiber-

reinforced metakaolin geopolymer composites under sulfate and chloride attack / D. Ren, C., Yan, P. Duan, P. Duan, Z. Zhang, L. Li, Z. Yan // Constr. Build. Master. – 2017. – Vol. 134. – P. 56–66. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.103.

304. *Guo, X.* Research development and improvement on the durability performence of geopolymer / X. Guo, L. Wu, H. Shi // J. Funct. Mater. – 2017. – Vol. 48. – P. 10046–10054. – DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2017.10.009.

305. *Garg, N.* Mechanism of zinc oxide retardation in alkali-activated materials: an in situ X-ray pair distribution function investigation / N. Garg, C.E. White // J. Mater. Chem. – 2017. – Vol. 5. – P. 11794–11804. – DOI: 10.1039/C7TA00412E.

306. *Zhang, D.* Rheology, agglomerate structure, and particle shape of fresh geopolymer pastes with different NaOH activators content / D. Zhang, D. Wang, Z. Liu, F. Xie // Construct. Build. Mater. – 2018a. – Vol. 187. – P. 674–680. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.205.

307. *Dupuy, C.* Metakaolin-based geopolymer: formation of new phases influencing the setting time with the use of additives / C. Dupuy, J. Havette, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol // Constr. Build. Master. – 2019. – Vol. 200. – P. 272–281. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.114.

308. *Brough, A.R.* Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars: Part II. The retarding effect of additions of sodium chloride or malic acid / A.R. Brough, M. Holloway, J. Sykes, A. Atkinson // Cement Concr. Res. – 2000. – Vol. 30. – P. 1375–1379.

309. *Chang, J.J.* Effects of gypsum and phosphoric acid on the properties of sodium silicate-based alkali-activated slag pastes / J.J. Chang, W. Yeih, C.C. Hung // Cement Concr. Compos. – 2005. – Vol. 27. – P. 85–91. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2003.12.001.

310. *Velandia, D.F.* Evaluation of activated high volume fly ash systems using Na2SO4, lime and quicklime in mortars with high loss on ignition fly ashes / D.F. Velandia, C.J. Lynsdale, J.L. Provis, F. Ramirez, A.C. Gomez // Constr. Build. Master. – 2016. – Vol. 128. – P. 248–255. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.076.

311. *Ekinci, E.* The improvement of mechanical, physical and durability characteristics of volcanic tuff based geopolymer concrete by using nano silica, micro silica and Styrene-Butadiene Latex additives at different ratios / E. Ekinci, I. Türkmen, F. Kantarci, M.B. Karakoç // Constr. Build. Master. – 2019. – Vol. 201. – P. 257–267. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.204.

312. *Zribi, M.* Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers / M. Zribi, B. Samet, S. Baklouti // J. Non-Cryst. Solids. – 2019. – Vol. 511. – P. 62–67. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.032.

313. *Yuan, J.* Effect of curing temperature and SiO_2/K_2O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers / J. Yuan, P. He, D. Jia, C. Yang, S. Yan, Z. Yang, X.M. Duan, S.J. Wang, Y. Zhou // Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42. – P. 16184–16190. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.139.

314. *Escalante-Garcıa, J.I.* Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: Part II, blended cements / J.I. Escalante-Garcıa, J.H. Sharp // Cement Concr. Res. – 1998. – Vol. 28. – P. 1259–1274. – https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00107-0.

315. *Xie, Z.* Effect of curing temperature and curing time on compressive strength of fly ash geopolymer concrete / Z. Xie, X. Li // Concrete. – 2014. – Vol. 6. – P. 55–58.

316. *Prud'Homme, E.* Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams, Monitoring during formation / E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – Vol. 357. – P. 1270–1278. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.030.

317. *Aliabdo, A.A.* Effect of water addition, plasticizer and alkaline solution constitution on fly ash based geopolymer concrete performance / A.A. Aliabdo, A.E.M.A. Elmoaty, H.A. Salem // Constr. Build. Master. – 2016. – Vol. 121. – P. 694–703. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.06.062.

318. *Akono, A.T.* Influence of pore structure on the strength behavior of particle- and fiber- reinforced metakaolin-based geopolymer composites / A.T. Akono, S. Koric, W.M. Kriven // Cem. Concr. Compos. – 2019. – Vol. 104. – № 103361. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103361.

319. *Hajimohammadi, A.* Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H_2O_2: the impact of mix design / A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, T. Nguyen, A. Kashani, J.S.J. van Deventer // Mater. Des. – 2017b. – Vol. 130. – P. 381–391. – DOI: 10.1016/j.matdes.2017.05.084.

320. *Zhao, Z.* Effects of steel slag and silica fume additions on compressive strength and thermal properties of lime-fly ash pastes / Z. Zhao, X. Qu, F. Li, J. Wei // Construct. Build. Mater. – 2018b. – Vol. 183. – P. 439–450. – DOI:

10.1016/j.conbuildmat.2018.05.220.

321. *Suwan, T.* Influence of OPC replacement and manufacturing procedures on the properties of self-cured geopolymer / T. Suwan, M. Fan // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 73. – P. 551–561. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.065.

322. *Pacheco-Torgal, F.* Tungsten mine waste geopolymeric binder: Preliminary hydration products investigations / F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23(1). – P. 200–209. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.01.003.

323. *Adam, A.A.* The effect of temperature and duration of curing on the strength of fly ash based geopolymer mortar / A.A. Adam, X.X.X. Horianto // Procedia Eng. 2014. – Vol. 95. – P. 410–414. – DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.199.

324. *Aydın, S.* Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars / S. Aydın, B. Baradan // Materials & Design. – 2012. – Vol. 35. – P. 374–383. – https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.005.

325. *Kótha, J.* Geopolymer composites – in environmentally friendly aspects / J. Kótha, K. Sinkóa // Gels. – 2023. – Vol. 9(3). – № 196. – DOI: 10.3390/gels9030196.

326. *Graytee, A.* Development of a high strength fly ash based geopolymer in short time by using microwave curing / A. Graytee, J.G. Sanjayan, A. Nazari // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44. – P. 8216–8222. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.001.

327. *Singh, N.B.* Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview / N.B. Singh, B. Middendorf // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 237. – № 117455. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455.

328. *El-Gamal, S.M.A.* Utilization of some industrial wastes for eco-friendly cement production / S.M.A. El-Gamal, F.A. Selim // Sustainable Mater. Technol. – 2017. – Vol. 12. – P. 9–17. – DOI: 10.1016/j.susmat.2017.03.001.

329. *De Silva, P.* Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 / P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37. – P. 512–518. – DOI:10.1016/j.cemconres.2007.01.003.

330. *Mingyu, H.* Alkali-activated fly ash-based geopolymers with zeolite or bentonite as additives / H. Mingyu, Zh. Xiaomin, L. Fumei // Cement & Concrete Composites. – 2009. – Vol. 31. – P. 762–768. – DOI:10.1016/j.cemconcomp.2009.07.006.

331. *Konstańczuk, D.* Physical and mechanical properties of autoclaved geopol-

ymer composites / D. Konstańczuk, D. Halicki, K. Kalinowska-Wichrowska, M. Bołtryk // Materialy budowlane science. – 2023. – Vol. 605. – Issue 1. – P. 10–14. – DOI: 10.15199/33.2023.01.03.

332. *Géber, R.* Preparation of geopolymer foams using autoclave curing / R. Géber, R. Szabó, I. Kocserha // Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 44. – № 2. –P. 13–22. – DOI: 10.32974.mse.2019.002.

333. *Fernández-Jiménez, A.* Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements / A. Fernández-Jiménez, A. Palomo // Fuel. – 2003. – Vol. 82(18). – P. 2259–2265. – DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00194-7.

334. *Fernández-Jiménez, A.* Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity / A. Fernández-Jiménez, A. De La Torre, A. Palomo, G. Lopezolmo, M. Alonso, M. Aranda // Fuel. – 2006. – Vol. 85. – P. 625–634. – DOI:10.1016/j.fuel.2005.08.014.

335. Fernández-Jimnez, A. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction / A. Fernández-Jiménez, A. De La Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda // Fuel. – 2006. – Vol. 85. – P. 1960–1969. – DOI:10.1016/j.fuel.2006.04.006.

336. *Fernández-Jiménez, A.* The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes /A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – Vol. 91. – P. 111–119. – DOI:10.1016/j.micromeso.2005.11.015.

337. *Ward, C.R.* Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry / C.R. Ward, D. French // Fuel. – 2006. – Vol. 85. – P. 2268 – 2277. – DOI: 10.1016/j.fuel.2005.12.026.

338. *Lentz, C.W.* Silicate minerals as sources of trimethylsilyl silicates and silicate structure analysis of sodium silicate solutions / C.W. Lentz // In. org. Chem. – 1964. – Vol. 3. – P. 574–579. – DOI: 10.1021/ic50014a029.

339. *Masson, C.R.* Anionic composition of glass-forming melts / C.R. Masson // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1977. – Vol. 25. – P. 3–41. – DOI:10.1016/0022-3093(77)90089-8.

340. *Lacy, E.D.* A statistical model of polymerization/depolymerizsation relationships in silicate melts and glasses / E.D. Lacy // Phys. Chem. Glasses. – 1965. – Vol. 6. – P. 171–180.

341. *Поляков, В.Б.* Анализ диспропорционирования Q n-структонов при моделировании структуры расплавов в системе $Na_2O–SiO_2$ / В.Б. Поляков, А.А. Арискин, А.В. Шильдт // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 5. – С. 727–738. – DOI: 10.1134/S108765961005007X.

342. *Dove, P.M.* Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs / P.M. Dove, N. Han, A.F. Wallace, J.J. De Yoreo // PNAS. – 2008. – Vol. 105. – № 29. – P. 9903–9908. – DOI: 10.1073/pnas.0803798105.

343. *Аппен, А.А.* Химия стекла / А.А. Аппен // Химия, 1974. – 344 с.

344. *Козлова, О.Г.* Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова // Москва: Изд-во МГУ, 1980. – 357 с.

345. *Путилин, Е.И.* Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е.И. Путилин, В.С. Цветков // Москва, 2003. – 58 с.

346. *Данилин, Л.Д.* Полые микросферы из зол уноса электростанций / Л.Д. Данилин, В.С. Дрожжин, М.Д. Куваев // Экология в энергетике – 2005: Труды II Межд. научн. практ. конф. и спец. Выст., Москва: Изд-во МЭИ, 19–21 октября 2005. – Москва, 2005. – С. 196–202.

347. *Hardji, D.* Development and properties of low-calcium fly ash based geo-polymer concrete. Report GC1 / D. Hardji, B.V. Rangan. – Perth: Faculty of Engineering Curtin University of Technology, 2005. – 94 p.

348. *Сергеев, Н.И.* Технологические свойства стекловатых пород Мухор-Талинского месторождения перлитов Бурятской АССР / Сергеев Н.И. // Сб. тр. ВНИИСтром. –М., 1975. – Вып. 33(61). – С. 98–107.

349. *Мануйлова, Н.С.* Петрография и практическое значение перлитов Мухор-Талы / Н.С. Мануйлова, В.В. Наседкин // Сб. тр. ИГЕМ АН СССР. – М., 1967. – Вып. 48. – 28 с.

350. *Сергеев, Н.И.* Перлитовое сырье для получения вспученного щебня и песка и его классификация / Н.И. Сергеев // Сб. тр. ВНИИСтром. – М., 1975. – Вып. 33(61). – С. 83–97.

351. *Гордиенко, И.В.* Мухорталинское перлит-цеолитовое месторождение / И.В. Гордиенко, Л.Г. Жамойцина // Месторождения Забайкалья. – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т.1. – кн.2. – С. 226–233.

352. *Сергеев, Н.И.* Фазовые превращения при термообработке гидротермально измененных вулканических стекол Мухор-Талы / Н.И. Сергеев, Б.Н. Виноградов // Сб. тр. ВНИИСтром. – М., 1973. – Вып. 27(55). – С. 109–118.

353. *Соколов, П.Э.* Проблемы радиационной безопасности в производстве и использовании строительных материалов / П.Э. Соколов. – Волгоград: Волгоград. гос. архитектур.-строит. акад., 2003. – 85 с.

354. *Сороканич, С.В.* Влияние техногенного отхода алюмошлака на свойстсва цементного теста / С.В. Сороканич, А.В. Парамонова // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2023. – № 1(67). – С. 162–167.

355. ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. – Введ. 01.01.1995 г. – М.: Стандартинформ, 2007. – 10 с.

356. Санитарные правила и нормативы СанПиН от 07.07.2009 № 2.6.1.2523 – 09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). – Введ. 7.07.2009 г. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 84 с.

357. *Young, R.A.* The Rietveld method / R.A. Young // Oxford University Press, 1993. – 139 p.

358. *Carvajal, R.* An introduction to the Programm FullProf 2000 / R. Carvajal. France: Laboratorie Leon Brillouin (CEA– CNRS) Sclay, 2000. – 139 p.

359. *Solovyov, L.A.* Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // Journal of Applied Crystallography. – 2004. – № 37. – P. 743–749.

360. *Глуховский, В.Д.* Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях: Монография / В.Д. Глуховский, П.В. Кривенко, В.Н. Старчук, И.А. Пашков, В.В. Чиркова. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1981. – 224 с.

361. *Ефимова, А.И.* Инфракрасная Фурье-спектроскопия / А.И. Ефимова, В.Б. Зайцев, Н.Ю. Болдырев, П.К. Кашкаров. – М.: Физический факультет МГУ, 2008. – 133 с.

362. *Пацаева, С.В.* Обратные задачи спектроскопии комбинационного рассеяния света в жидкой воде: дисс. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.03 / Пацаева Светлана Викторовна. – Москва, 1989. – 164 с.

363. *Mahdikhani, M.* Utilization of industrial waste residue containing heavy metals as a substitute for fine aggregates / M. Mahdikhani, M. R. Khanban // Construc-

tion and Building Materials. – 2019. – Vol. 221. – P. 772–786. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.061.

364. *Bolívar, J.P.* Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial wastes releases / J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, J.L. Mas, F. Vaca // Environment International. – 2002. – Vol. 27. – Issue 8. – P. 639–645. – DOI: 10.1016/S0160-4120(01)00123-4.

365. *Фомина, Е.В.* Фитотестирование композиционных вяжущих с применением техногенного сырья КУМ / Е. В. Фомина, Н. И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 3. – С. 54–57.

366. *Мухаммед, Р.* Оценка дозы излучения, генерируемого природными радионуклидами, в образцах пород различного происхождения (Азад Кашмир, Пакистан) / Р. Мухаммед, Х.А. Разаак, Д. Абдул, Р.С. Ур, К.С.Д. Ахзмед, Н. Табассум, А.В. Матиулла // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, № 9. – С. 1392–1403.

367. *Кожухова, Н. И.* Воздействие зол-уноса тепловых электростанций на окружающую среду / Н.И. Кожухова, М.С. Лебедев, М.И. Василенко, Е.Н. Гончарова // Энергетические системы. – 2017. – № 1. – С. 418–423.

368. *Strigáč, J.* The fungistatic properties and potential application of by-product fly ash from fluidized bed combustion / J. Strigáč, N. Števulová, J. Mikušinec, K. Sobolev // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 159. – P. 351–360. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.076.

369. МР 2.1.7.2297–07. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности: Методические рекомендации. – Введ. 28.12. 2007 г. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. – 15 с.

370. ГОСТ 33777-2016 Вещества поверхностно-активные. Метод определения фитотоксичности на семенах высших растений. – Введ. 01.01.2017 г. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 8 с.

371. ГОСТ 9.048-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – Введ. 01.07.1991 г. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1991. – 23 с.

372. ГОСТ 30744-2001 Цементы. Методы испытания с использованием полифракционного стандартного песка. – Введ. 01.03.2002 г. – Москва: Госстрой

России. ГУП ЦПП, 2001. – 35 с.

373. ГОСТ 22688-2018 Известь для строительных работ. Методы испытаний. – Введ. 01.05.2019 г. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 18 с.

374. ГОСТ 23789-2018. Гипсовые вяжущие. – Введ. 01.05.2019 г. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 15 с.

375. *Shekhovtsova, J.* Estimation of fly ash reactivity for use in alkali-activated cements – a step towards sustainable building material and waste utilization / J. Shekhovtsova, I. Zhernovsky, M. Kovtun, N. Kozhukhova, I. Zhernovskaya, E.P. Kearsley // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 178. – P. 22–33. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.270.

376. *Шеховцова, Ю.* Экспресс-метод определения компрессионных характеристик геополимеров на основе зол-уноса кислого состава / Ю. Шеховцова, И.В. Жерновский, Н.И. Кожухова, М.Н. Ковтун, Е. Керсли, И.В. Жерновская // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – 8. – Р. 28–35. – DOI: 10.12737/article_5b6d58466ede22.04375827.

377. *Kozhukhova, N.* The effect of silica polymerization in fly ash on the strength of geopolymers / N. Kozhukhova, I. Zhernovsky, K. Sobolev // Journal of the Society for American Music. – 2014. – Vol. 1611(2). – P. 68–74. – DOI: https://doi.org/10.1557/opl.2014.760.

378. *Fernández-Jiménez, A.* Alkali-activated fly ashes: properties and characteristics / A. Fernández-Jiménez, A. Palomo //11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, 2003. – Т. 3. – С. 1332–1340.

379. *Жерновский, И.В.* Прогнозная оценка прочности при сжатии геополимерных вяжущих на основе низкокальциевых зол-уноса / И.В. Жерновский, Н.И. Кожухова // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 12. – С. 40–47.

380. *Lesovik, R.V.* About of workability of technogenic sands as raw materials for construction materials / R.V. Lesovik, N.I. Alfimova, M.N. Kovtun, A.N. Lastovetsky // Regional architecture and construction. – 2008. – Vol. 2. – P. 10–15.

381. *Doroganov, V.A.* Study of Nano-Differentiated Silicon Carbide Binders and Composites Based on Them / V.A. Doroganov, N.A. Peretokina, E.A. Doroganov, E.I. Evtushenko, O.Y. Danilova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – 55(5). – P. 465–468. – DOI: 10.1007/s11148-015-9745-0.

382. *Doroganov, V.A.* Plastic molding refractory mixes based on highly concen-

trated ceramic binding suspensions of high alumina fireclay / V.A. Doroganov, E.I. Evtushenko, Yu.E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. – 2007. – 48(1). – 63–68. – DOI: 10.1007/s11148-007-0028-2.

383. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [Электронный ресурс] // Icsd.products: [web-сайт]. 21.10.2024. – Режим доступа https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/.

384. *Hopkins, C.J.* The shape factor: a parameter to assess the effect of pulverized fuel ash on the flow properties of cement pastes and concrete / C.J. Hopkins, J.G. Cabrera // International Symposium on Cement and Concrete Science. Beijing, China, 1984. – P. 12–23.

385. *Hunger, M.* Flow analysis of water-powder mixtures: application to specific surface area and shape factor / M. Hunger, H.J.H. Brouwers // Cement Concr. Compos. – 2009. – Vol. 31. – P. 39–59. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.09.010.

386. *Кожухова, Н.И.* Методика оценки реакционной активности алюмосиликатов кислого состава с нанокристаллической структурой / Н.И. Кожухова В.В., Строкова Р.В., Чижов, М.И. Кожухова // Строительные материалы и изделия. – 2019. – Т. 2. – № 3. – С. 5–11. – https://doi.org/10.34031/2618-7183-2019-2-3-5-11.

387. *Criado, M.* An XRD study of the effect of the SiO_2/Na_2O ratio on the alkali activation of fly ash / M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. De La Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37. – P. 671–679. – DOI:10.1016/j.cemconres.2007.01.013.

388. *Criado, M.* Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description / M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – P. 3185–3192. – https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.051.

389. *Glukhovsky, V.D.* Alkali-activated cements, concrete and structures / V.D. Glukhovsky // Proceeding of 3^{d} All-Union research-to-practice conference, Kiev, 1989. – Vol. 1. – 256 p.

390. *Barbosa, V.F.F.* Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers / V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo // International Journal of Inorganic Materials. – 2000. – Vol. 2(4). – P. 309–317. – DOI: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6.

391. *Cygan, R.T.* Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field / R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G.

Kalinichev // J. Phys. Chem. – 2004. – Vol. 108(4). – P. 1255–1266. – DOI: 10.1021/jp0363287.

392. *Bergamonti, L.* Lightweight hybrid organic-inorganic geopolymers obtained using polyurethane waste / L. Bergamonti R. Taurino L. Cattani D. Ferretti F. Bondioli // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 185. – P. 285–292. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.006.

393. Patent WO 2005/054340 Hybrid inorganic polymer systems // Sagoe-Crentsil K.K., Weng L.,Taylor A. Publication date: 16.06.2005.

394. *Kim, D.* Geopolymer formation and its unique properties / D. Kim, H.-T. Lai, G.V. Chilingar, T.F. Yen // Environ. Geol. – 2006. – Vol. 51(1). – P. 103–111. – DOI: 10.1007/s00254-006-0308-z.

395. *Kim, D.* Geopolymerization of biopolymer: a preliminary inquiry / D. Kim, I.G. Petrisor, T.F. Yen // Carbohyd Polym. – 2004. – Vol. 56. – P. 213–217. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.02.006.

396. Patent WO 2010/138351 Modified Geopolymer Composition, Process and Uses // Han C., Pysik A., Liu J. Publication date: 01.09.2011.

397. *Shrotri, K.* Dynamic Mechanical Properties of Geopolymer-Organic Polymer Composites / Shrotri K., Langner A. and Valera B. // Geopolymer 2005: Proceedings, 2005. – P. 65–68.

398. *Sarkar, M.* Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers / Sarkar M., Dana K., Das S. // J. Mol. Struct. – 2015. – Vol. 1098. – P. 1110–1180. – https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.046.

399. Официальный сайт производителя «Пласт-Рифей». Каолин обогащенный [Электронный ресурс] // Kaolinzhl: [web-сайт]. 20.10.2024. – Режим доступа http://kaolinzhl.ru/prod/kaolin-obogashhennyj/.

400. Методические рекомендации по применению. Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Каолин. – Москва, 2007. – 34 с.

401. *Kozhukhova, N. I.* Features of phase transformations in geopolymers based on bottom-ash mixture containing nano-sized component / N.I. Kozhukhova, I.V. Zhernovsky, E.V. Fomina, M.S. Lebedev, E.I. Evtushenko // International Journal of Pharmacy & Technology. IJPT. – 2016. – Vol. 8. – Issue 4. – P. 24808–24816.

402. *Mortada, Y.* Development of Ca(OH)2-based Geopolymer for Additive Manufacturing Using Construction Wastes and Nanomaterials / Y. Mortada, E. Masad, R. Kogbara, B. Mansoor, T. Seers, A. Hammoud, A. Karaki // Case Studies in Construction Materials. – 2023. – Vol. 19. – № e02258. – 10.1016/j.cscm.2023.e02258.

403. *Пивинский, Ю.Е.* Керамические вяжущие и керамические бетоны / Ю.Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1990. – 272 с.

404. *Череватова, А.В.* Строительные композиты на основе высококонцентрированных вяжущих систем: дисс. … д-ра техн. наук: 05.23.05 / Череватова Алла Васильевна. – Белгород, 2008. – 446 с.

405. *Череватова, А.В.* Минеральные наноструктурированные вяжущие: природа, технология и перспективы применения : монография / А.В. Череватова, В.В. Строкова, И.В. Жерновский // – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2010. – 160 с.

406. *Gernovskii, I.V.* The application of Nanostructured Zero-cement Binder in Fire-Resistant Cellular Concrete / I.V. Gernovskii, N.V. Pavlenko, V.V. Strokova, A.V. Cherevatova, V.V. Nelubova, K.G. Sobolev // XXII International Material Research Congrese (IMRC), Brno, Czech Republic, 2013. – Vol. 10. – P. 16–18.

407. *Bernal, S. A.* Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites / S.A. Bernal, J. Bejarano, C. Garzón, R. Mejía de Gutiérrez, S. Delvasto, E.D. Rodríguez // Composites Part B: Engineering. – 2012. – Vol. 43(4). – P. 1919–1928. – DOI:10.1016/j.compositesb.2012.02.27.

408. *Hemra, K.* Effect of cordierite addition on compressive strength and thermal stability of metakaolin based geopolymer / K. Hemra, P. Aungkavattana // Adv. Powder Technol. – 2016. – Vol. 27. – P. 1021–1026. – DOI: 10.1016/j.apt.2016.04.019.

409. *Winnefeld, F.* Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials / F. Winnefeld, A. Leemann, M. Lucuk, P. Svoboda, M. Neuroth // Constr. Build. Mater. – 2010. – Vol. 24. – P. 1086–1093. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.11.007.

410. *Kong, D.L.Y.* Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures / D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil // Cem. Concr. Res. – 2007. – Vol. 37. – P. 1583–1589. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.08.021.

411. *Celerier, H.* Influence of various metakaolin raw materials on the water and

fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid / H. Celerier, J. Jouin, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 500 – P. 493–501. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.005.

412. *Rahier, H.* Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers / H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willem, G. Van Assche, B. Van Mele // Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 2982–2996. – DOI: 10.1007/s10853-006-0568-8.

413. *Barbosa, V.F.F.* Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate / V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie // Materials Research Bulletin. – 2003. – Vol. 38. – Issue 2. P. 319–331. – DOI: 10.1016/S0025-5408(02)01022-X.

414. *Khater, H.M.* Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials / H.M. Khater // Int. J. Adv. Struc. Eng. – 2013. – Vol. 5. – 12 p.

415. *Sabbatini, A.* Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers / A. Sabbatini, L. Vidal, C. Pettinari, I. Sobrados, S. Rossignol // Mater. Des. – 2017. – Vol. 116. – P. 374–385. – DOI: 10.1186/2008-6695-5-12.

416. *Zhang, H.Y.* Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures / H.Y. Zhang, V. Kodur, B. Wu, L. Cao, F. Wang // Constr. Build. Mater. – 2016. – Vol. 109. – P. 17–24. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.043.

417. ГОСТ 12730.3-2020 Бетоны. Метод определения водопоглощения. – Введ. 01.09.2021 г. – М.: Стандартинформ, 2021. – 7 с.

418. *Микульский, В.Г.* Строительные материалы (Материаловедение, Строительные материалы): учеб. издание / В.Г. Микульский, Г.И. Горчаков, В.В. Козлов, В.Н. Куприянов, Л.П. Орентлихер. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2004. – 536 с.

419. *Lloyd, R.R.* Accelerated ageing of geopolymers. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications / R.R. Lloyd. – Cambridge: Woodhead, 2009. –139 p.

420. *Кожухова, Н.И.* Фазообразование в геополимерных системах на основе золы-уноса Апатитской ТЭЦ / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, Е.В. Фомина // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – Р. 85–88.

421. *Кожухова, Н.И.* Структурообразование в щелочеалюмосиликатных

вяжущих системах с использованием природных сырьевых материалов с различной степенью кристалличности / Н.И. Кожухова, В.В. Строкова, М.И. Кожухова, И.В. Жерновский // Строительные материалы и изделия. – 2018. – Vol. 1(4). – P. 38–43. – https://doi.org/10.34031/2618-7183-2018-1-4-38-43.

422. *Zhernovsky, I.V.* Low-Temperature Aluminosilicate Nanostructured Binder. Characteristics and Applicability / I.V. Zhernovsky, A.V. Cherevatova, N.I. Kozhukhova, M.S. Osadchaya, D.A. Ksenofontov // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 945. – P. 193–198. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.193.

423. *Ferna´ndez-Jime´nez, A.* Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator / A. Ferna´ndez-Jime´nez, A. Palomo // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35. – P. 1984–1992. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.03.003.

424. *Rożek, P.* Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers / P. Rożek, M. Król, W. Mozgawa // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – Vol. 198(5). – P. 283–289. – DOI: 10.1016/j.saa.2018.03.034.

425. *Wajima, T.* Synthesis of Zeolite X from Waste Sandstone Cake Using Alkali Fusion Method / T. Wajima, K. Yoshizuka, T. Hirai, Y. Ikegami // Materials Transactions. – 2008. – Vol. 49. – №. 3 – P. 612–618. – DOI: 10.2320/matertrans.MRA2007250.

426. *Grosse-Kunstleve, R.W.* Zeolite structure determination from powder diffraction data: applications of the FOCUS method / R.W. Grosse-Kunstleve, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher // Journal of Applied Crystallography. – 1999. – Vol. 32. – P. 536–542. – https://doi.org/10.1107/S0021889899003453.

427. *Vance, E.R.* Perlite Waste As A Precursor For Geopolymer Formation / E.R. Vance, D.S. Perera, P. Imperia, D.J. Cassidy, J. Davis, J.T. Gourley // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2009. – Vol. 45(1). – P. 44–49.

428. *Narayanan, A.* An Experimental Investigation on Flyash-based Geopolymer Mortar under different curing regime for Thermal Analysis / A. Narayanan, P. Shanmugasundaram // Energy and Buildings. – 2017. – Vol. 138. – P. 539–545. – https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.12.079.

429. *Okoye, F.N.* Mechanical properties of alkali activated fly-ash/kaolin based geopolymer concrete / F.N. Okoye, J. Durgaprasad, N.B. Singh // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 98. – P. 685–691. –

https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.009.

430. *Nadarajah, A.* Fly ash-GGBS blended geopolymer mortar for early engineering characteristic at ambient temperature / A. Nadarajah, N.A.M. Nasir, N.A. Bakar, N.A. Safiee // Ain Shams Engineering Journal. – 2024. – Vol. 15. – Issue 7. – № 102821. – https://doi.org/10.1016/j.asej.2024.102821.

431. *Khan, M.Z.N.* Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash / M.Z.N. Khan, F.A. Shaikh, Y. Hao, H. Hao // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 125. – P. 809–820. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.097.

432. *Ermolovich, E.A.* Effects of mechanical activation on the structural changes and microstructural characteristics of the components of ferruginous quartzite beneficiation tailings / E.A. Ermolovich, O.V. Ermolovich // International Journal of Mining Science and Technology. – 2016. – Vol. 26. – Issue 6. – P. 1043–1049. – https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2016.09.012.

433. *Pawlasová, S.* High-Temperature Properties of Geopolymer Materials / S. Pawlasová, F. Škvára // Alkali Activated Materials. – 2008. – P. 523–525.

434. *Пивинский, Ю.Е.* Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров / Ю.Е. Пивинский – С. Петербург: Стройиздат, 2003. – Т.1 – 544 с.

435. *Кожухова, Н.И.* Геополимерное вяжущее на золах-уноса ТЭС и мелкозернистый бетон на его основе: дисс. …канд. техн. наук: 05.23.05 / Кожухова Наталья Ивановна. – Белгород, 2013. – 206 с.

436. ГОСТ Р 56782-2015. Композиты полимерные. Препреги. Определение содержания компонентов препрега экстракцией по Сокслету. – Введ. 01.01.2017 г. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 19 с.

437. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – Введ. 01.01.1978 г. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 6 с.

438. *Хархардин, А.Н.* Принципы атомной упаковки кластеров и топологические состояния поверхностных слоев безлигандных нано- и микрочастиц. Часть 1 / А.Н. Хархардин, В.В. Строкова, Н.И. Кожухова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2014. – № 2(662). – С. 5–10.

439. *Петрова, В.В.* Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литегенезе (силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды) / В.В. Петрова. – М.: ГЕОС,

2005. – 240 с.

440. *Gao, H.* Improvement of durability of porous perlite geopolymer-based thermal insulation material under hot and humid environment / H. Gao, L. Liao, Y. Liang, X. Tang, H. Liu, L. Mei, G. Lv, L. Wang // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 313. – № 125417. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125417.

441. *Ranjbar, N.* Effects of heat and pressure on hot-pressed geopolymer / N. Ranjbar, A. Kashefi, G. Ye, M. Mehrali // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 231. – № 117106. – https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117106.

442. Davidovits, J. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE-Process / J. Davidovits // Geopolymer '88. – 1988. – Vol.1. – P. 49–67.

443. ГОСТ 6133–2019. Камни бетонные стеновые. Технические условия. – Введ. 01.03.2020 г. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 35 с.

444. ГОСТ Р 58895-2020 Бетоны химически стойкие. Технические условия. – Введ. 01.01.2021 г. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 27 с.

445. ГОСТ Р 58896-2020. Бетоны химически стойкие. Методы испытаний. – Введ. 01.01.2021 г. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 11 с.

446. *Kearsley, E.P.* The effect of high fly ash content on the compressive strength of foam concrete / E.P. Kearsley, P.J. Wainwright // Cem. Concr. Res. – 2001. – Vol. 31. – P. 105–112. – DOI:10.1016/s0008-8846(00)00430-0.

447. *Magdaleno López, C.* Fly ash lightweight material of the cellular concrete type using sol-gel and thermal treatment / C.M. López, J.J.P. Bueno, M.L.M. López, J.L.R. Araiza, A. Manzano-Ramírez // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 206. – P. 512–518. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.092.

448. *Rickard, W.D.A.* Performance of solid and cellular structured fly ash geopolymers exposed to a simulated fire / W.D.A. Rickard, A. van Riessen // Cement & Concrete Composites. – 2014. – Vol. 48. – P. 75–82. – https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.002.

449. *Çelik, A.İ.* Influence of aluminum waste, hydrogen peroxide, and silica fume ratios on the mechanical and thermal characteristics of alkali-activated sustainable raw perlite based geopolymer paste / A.İ. Çelik, U. Tunç, R. Kayabaşı, M.C. Acar, A. Şener, Y.O. Özkiliç // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2024. – Vol. 41. – № 101727. – https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101727.

450. ГОСТР 50588-2012 Пеноообразователи для тушения пожаров. Общие

технические требования и методы испытаний. – Введ. 01.09.2012 г. – М.: Стандартинформ, 2013. – 27 с.

451. *Щербин, С.А.* Выбор типа и концентрации пенообразователя при производстве пенобетона. Часть 3 / С.А. Щербин, П.С. Горбач, Н.А. Щербина // Вестник АГТА. – 2013. – № 7. – С. 45–47.

452. *Горбач, П.С.* Влияние пенообразователя на свойства пены и пенобетона / П.С. Горбач, С.А. Щербин // Вестник ТГАСУ. – 2014. – № 5. – С. 126–132.

453. *Горбач, П.С.* Научно обоснованный выбор пенообразователя и его концентрации / П.С. Горбач, С.А. Щербин // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 4. – С. 191–199.

454. *Клименко, А.В.* Промышленная теплоэнергетика и теплотехника. Справочник. (Теплоэнергетика и теплотехника; Кн.4) / А.В. Клименко, В.М. Зорин – М.: Издательство МЭИ, 2004. – 632 с.

455. *Bai, C.* High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment / C. Bai, G. Franchin, H. Elsayed, A. Zaggia, L. Conte, H. Li, P. Colombo // Journal of Materials Research. – 2017. – Vol. 32. – Issue 17. – P. 3251–3259. – DOI:10.1557/jmr.2017.127.

456. *Murri, A.N.* Porous Geopolymer Insulating Core from a Metakaolin/Biomass Ash Composite / A.N. Murri, V. Medri, E. Papa, L. Laghi, C. Mingazzini, E. Landi // Environments. – 2017. – Vol. 4 – № 86. – DOI:10.3390/environments4040086.

457. *Samson, G.* Porous structure optimization of flash-calcined metakaolin/fly ash geopolymer foam concrete. European / G. Samson, M. Cyr // Journal of Environmental and Civil Engineering. – 2018. – Vol. 22(12). – P.1482–1498. – DOI: 10.1080/19648189.2017.1304285.

458. *Cilla, S.M.* Geopolymer foams by gelcasting / S.M. Cilla, P. Colombo, R.M. Morelli // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – № 4. – P.5723–5730. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.011.

459. ГОСТ12730.4-2020. Бетоны Методы определения параметров пористости. – Введ. 01.09.2021 г. – Москва: Стандартинформ, 2021. – 13 с.

460. ГОСТ 25485-2019. Бетоны ячеистые. Общие технические условия. – Введ. 01.01.2020 г. – Москва: Стройиздатинформ, 2019. – 19 с.

461. *Войтович, Е.В.* Концепция контроля качества алюмосиликатных вяжущих негидратационного твердения / Е.В. Войтович, Н.И. Кожухова, И.В. Жернов-

ский, А.В. Череватова, Д.Д. Нецвет // Строительные материалы. – 2013. – № 11. – С. 53–55.

462. *Voitovich, E.V.* Features of quality control of free of cement binder of non-hydration Type / E.V. Voitovich, N.I. Kozhukhova, A.V. Cherevatova, I.V. Zhernovsky, M.S. Osadchaya // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 724. – P. 39–43. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.724.39.

463. [1]*Olivia, M.* Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method / M. Olivia, H. Nikraz // Materials & Design – 2012. – Vol. 36. – P. 191–198. – DOI:10.1016/j.matdes.2011.10.036.

464. *Noushini, A.* Mechanical and flexural performance of synthetic fibre reinforced geopolymer concrete / A. Noushini, M. Hastings, A. Castel, F. Aslani // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 186. – P. 454–475. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.07.

465. *Jindal, B.* Predicting Relationship between Mechanical Properties of Low Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete / B. Jindal, B. Parveen, D. Singhal, A. Goyal // Transactions of the Indian Ceramic Society. – 2017. – Vol. 76(4). – P. 258 – 265. – DOI:10.1080/0371750x.2017.1412837.

466. *Dhivakar, M.R.* Study on Mechanical Properties of Fly Ash and Metakaolin Based Geopolymer Concrete Using M–Sand as Replacement for Fine Aggregate / M.R. Dhivakar, N.K. Choudhary, R. Vasanth, K. Kajendiran // International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology. – 2019. – Vol. 7. – P. 1616–1624. – DOI:10.22214/ijraset.2019.4292.

467. *Nguyen, K.T.* Theoretical and experimental study on mechanical properties and flexural strength of fly ash-geopolymer concrete / K.T. Nguyen, N. Ahn, T.A. Le, K. Lee // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 106. – P. 65–77. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.

468. *Nuaklong, P.* Recycled aggregate high calcium fly ash geopolymer concrete with inclusion of OPC and nano-SiO_2 / P. Nuaklong, V. Sata, A. Wongsa, K. Srinavin, P. Chindaprasirt // Construction and Building Materials. – 2018. Vol. 174. – P. 244–252. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.04.

469. *Fang, G.* Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-

[1] Литературные источники [463]–[474] упомянуты в Приложении А

slag concrete cured at ambient temperature / G. Fang, W.K. Ho, W. Tu, M. Zhang // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 172. – P. 476–487. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.04.

470. *Sata, V.* Properties of pervious geopolymer concrete using recycled aggregates / V. Sata, A. Wongsa, P. Chindaprasirt // Construction and Building Materials. – 2013. – Vol. 42. – P. 33–39. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.

471. *Shaikh, F. U. A.* Mechanical and durability properties of fly ash geopolymer concrete containing recycled coarse aggregates / Shaikh, F. U. A. // International Journal of Sustainable Built Environment. – 2016. – Vol. 5(2). – P. 277–287. – DOI:10.1016/j.ijsbe.2016.05.009.

472. *Ding, Y.* properties of slag/fly ash-based geopolymer concrete cured in ambient temperature / Y. Ding, C.-J. Shi, N. Li // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 190. – P. 787–795. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.09.138.

473. *Kumar, P.* Study of mechanical and microstructural properties of geopolymer concrete with GGBS and Metakaolin / P. Kumar, C. Pankar, D. Manish, A. Santhi // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5(14). – P. 28127–28135. – DOI:10.1016/j.matpr.2018.10.054.

474. *Galvin, B.* Fly ash based geopolymer concrete with recycled concrete aggregate / B. Galvin, N. Lloyd // Proceedings of the CONCRETE 2011 Conference. – The Concrete Institute of Australia, Perth, WA: The Concrete Institute of Australia, October 12, 2011.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Примеры опыта получения геополимербетона плотной структуры

Компонентный состав*		Технологические параметры синтеза			Характеристики			Страна [Источник]
Алюмосиликатный компонент	Соотношение «крупный заполнитель – мелкий заполнитель», %	температура, °С	относительная влажность, %	длительность твердения, ч	ρ, кг/м^3	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	
Зола-уноса	65:35	18–23	70	24	2380	25,6	4,9	Австралия [200]
Зола-уноса	50:50	70	95 (ТВО)	12	–	56	7,3	Австралия [463]
Шлак/ Зола-уноса	55:45	75	0 (сушка)	18	–	50,4	4,4	Австралия [464]
Зола-уноса	70:30	90	0 (сушка)	24	–	73	3,6	Индия [465]
Метакаолин+Зола-уноса	75:25	80	0 (сушка)	24	–	38,8	4,5	Индия [466]
Зола-уноса	70:30	60–120	0 (сушка)	10	2400	30	3,5	Северная Корея, Вьетнам [467]
Зола-уноса	70:30	60	50	48	2230	48	4,4	Тайлан [468]
Зола-уноса	0:100	60	0 (сушка)	24	–	43	2,6	Северная Корея [269]
Шлак+ Зола-уноса	65:35	20	60	24	–	63	3,6	Великобритания [469]
Зола-уноса	100:0	60	0 (сушка)	48	1400–1800	13	1,6	Тайланд [470]
Зола-уноса	70:30	60	95 (ТВО)	24	–	45	4,4	Австралия [471]
Шлак+Зола-уноса	60:40	21	90±5 (ТВО)	24		65	4,3	Китай [472]
Метакаолин/доменный гранулированный шлак	45:55	23	60	24	2200	51	4,2	Франция [211]
Метакаолин+Зола-уноса	70:30	60	50	48	–	58,5	6,2	Тайланд [212]
Шлак+Метакаолин	65:35	23	34	24	–	49,2	3,9	Индия [473]
Шлак	50:50	80	0 (сушка)	24	2300–2450	33–40	4–7	Индонезия [268]
Зола-уноса	70:30	60/	0 (сушка)	18	2370	33	2,5	Австралия [474]
Зола-уноса	60:40	23	50	4	–	47	3,6	Индия [207]

**Щелочной активатор: NaOH, Na_2SiO_3, смесь «NaOH + Na_2SiO_3»*

Приложение Б

Примеры опыта получения геополимербетона ячеистой структуры

Компонентный состав			Технологические параметры синтеза		Характеристики				Страна [Источник]
Алюмосиликатный компонент	Порообразователь	Раствор для затворения	Процесс вспенивания	Условия твердения	ρ, кг/м^3	$R_{сж}$, МПа	Пористость П, %	λ, Вт/м·К	
Зола-уноса	Na_2SiO_3	NaOH	СВЧ-вспенивание	СВЧ-нагрев при 100 °С	610	3,55	72	0,075	Италия [220]
Перлит	Перекись водорода (H_2O_2)	NaOH	Механическое вспенивание	2ч при 35 °С + 24ч при 65 °С	290	0,78	78	0,03	Греция [221]
Зола-уноса + Метакаолин	Алюминиевая пудра	Na_2SiO_3	Механическое вспенивание	24 ч при 25 и 70 °С	600	3,0	70	0,163	Мексика [218]
Доменный шлак	Al-пудра + лаурилсульфат натрия	Na_2SiO_3	Механическое вспенивание	2ч при 25 °С, нагрев до 87 °С за 3ч, выдержка 6ч, охлаждение 3ч	681	1,0	60	–	Иран [113]
Зола-уноса	Алюминиевая пудра	NaOH+ Na_2SiO_3	Механическое вспенивание	24ч при н.у. + 24ч при 60 °С	403	0,9	75	–	Австралия [112]
Зола-уноса	Алюминиевая пудра + Перекись водорода (H_2O_2)	NaOH + Na_2SiO_3	Механическое вспенивание	24ч при 60 °С, нагрев в 3ч до 1000 °С	–	42,4	40	–	Малайзия [228]
Метокаолин	Алюминиевая пудра	Фосфорная кислота	Алюминиевая пудра / механическое вспенивание	5ч при 80 °С	550	7,0	83	–	Китай [187]
ПЦ +Отходы стекла + Микрокремнизем	Синтетический ПАВ	Вода + ПАВ,	Высокоскоростная диспергация (9000 об/мин)	24ч при н.у. + в воде при 20±2 °С и влажности 95%	1000	11,0	50	0,19	Латвия [139]
Метакаолин	Na_2SiO_3 + KOH, K_2SiO + микрокремнизем	KOH + K_2SiO_3	Механическое вспенивание	0,3ч при 70 °С + 1,5ч при 50 °С + 12ч при 25 °С	400	–	65	0,12	Франция [230]
Металлургические отходы (шлак)	Белковый пенообразователь	Вода	Механическое вспенивание	24ч при н.у. + при 20±2 °С	–	11,9	25	–	Южная Корея [114]
Каолин + Тальк	Резиновая крошка+Отходы с/х культур+ Отходы деревообработки	Вода	Спекание	48ч (25°С), нагрев (300°С), спекание 900, 1220 °С - 2К/мин,	–	26,0	51	–	Россия [147]
Зола рисовой шелухи + Метакаолин	Алюминиевая пудра	NaOH + Na_2SiO_3	Механическое вспенивание	24ч 20±2 °С + 48ч 30 °С	500	–	77	0,12	Камерун [229]

Приложение В

Акты выпуска опытных партий камней стеновых разного компонентного состава

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «Композит»
_____ А.Н. Бабаевский
«15» апреля 2013 г.

АКТ
выпуска опытной партии камней стеновых на основе геополимерного вяжущего

г.Белгород «15» апреля 2013 г.

Комиссия в составе: **представители ООО «Композит»**
директор А.Н. Бабаевский
представители от БГТУ им. В.Г. Шухова
канд. г-м. наук., доцент И.В. Жерновский
аспирант Н.И. Кожухова

участвовала в выпуске опытной партии камней стеновых на основе геополимерного вяжущего.

В результате работы получена партия камней стеновых в количестве 120 шт. с техническими характеристиками, соответствующими требованиям нормативной документации.

Директор, канд.тех.наук А.Н. Бабаевский

Канд. г-м. наук., доцент И.В. Жерновский

Аспирант кафедры СМИиК Н.И. Кожухова

Окончание приложения В

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ООО «Композит»
_____ А.Н. Бабаевский
«26» апреля 2017 г.

АКТ
выпуска опытной партии камней стеновых на основе перлитового геополимерного вяжущего

г. Белгород «26» апреля 2017 г.

Комиссия в составе: **представители ООО «Композит»**
директор, к.т.н. А.Н. Бабаевский
представители от БГТУ им. В.Г. Шухова
д.т.н., профессор В.В. Строкова
ст.н.с., к.т.н. Н.И. Кожухова
аспирант Р.В. Чижов

участвовала в выпуске опытной партии камней стеновых на основе перлитового геополимерного вяжущего.

В результате работы была получена партия камней стеновых в количестве 120 шт. с техническими характеристиками, соответствующими требованиям нормативной документации.

Директор, канд. тех. наук	А.Н. Бабаевский
Д-р. техн. наук., профессор	В.В. Строкова
Старший научный сотрудник, канд. техн. наук	Н.И. Кожухова
Аспирант кафедры МиТМ	Р.В. Чижов

Приложение Г

Акты выпуска опытных партий пенобетонных блоков неавтоклавного твердения разного компонентного состава

Общество с ограниченной ответственностью
ООО «Экостройматериалы»

308501, Белгородская обл., Белгородский район, п. Дубовое, Заводская улица, 4Д
ИНН 3102207289 КПП 310201001 ОГРН 1113130000906 ОКПО 67218754
р/с 40702810007000009435 ОТДЕЛЕНИЕ №8592 СБЕРБАНКА РОССИИ Г.БЕЛГОРОД
к/с 30101810100000000633 БИК 041403633 т. 57-57-61 (факс), e-mail: penostroy@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ООО «Экостройматериалы»
_____ А.В. Свинарев
«27» апреля 2020г.

АКТ
Выпуска опытной партии изделий
пенобетона неавтоклавного твердения
на основе модифицированного геополимерного вяжущего
из золы-уноса Новотроицкой ТЭС

г. Белгород «27» апреля 2020г.

Комиссия в составе: **представители от ООО «Экостройматериалы»**
директор А.В. Свинарев
представители от БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова
канд. техн. наук Н.И. Кожухова

участвовала в выпуске опытной партии блоков из пенобетона неавтоклавного твердения на основе геополимерного вяжущего из золы-уноса Новотроицкой ТЭС на действующей линии по производству изделий.

Выпущенная партия использована для возведения гражданского здания на территории п. Новосадовый.

Представители от ООО «Экостройматериалы»

Директор А.В. Свинарев

Представители от БГТУ им. В.Г. Шухова

Д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова

Канд. техн. наук Н.И. Кожухова

Окончание приложения Г

Общество с ограниченной ответственностью
ООО «Экостройматериалы»

308501, Белгородская обл., Белгородский район, п. Дубовое, Заводская улица, 4Д
ИНН 3102207289 КПП 310201001 ОГРН 1113130000906 ОКПО 67218754
р/с 40702810007000009435 ОТДЕЛЕНИЕ №8592 СБЕРБАНКА РОССИИ Г.БЕЛГОРОД
к/с 30101810100000000633 БИК 041403633 т. 57-57-61 (факс), e-mail: penostroy@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ООО «Экостройматериалы»
_____ А.В. Свинарев
«27» апреля 2020 г.

АКТ
Выпуска опытной партии изделий
пенобетона неавтоклавного твердения
на основе модифицированного геополимерного вяжущего
из перлита Мухор-Талинского месторождения

г. Белгород «27» апреля 2020 г.

Комиссия в составе: **представители от ООО «Экостройматериалы»**
директор А.В. Свинарев
представители от БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова
канд. техн. наук Н.И. Кожухова

участвовала в выпуске опытной партии блоков из пенобетона неавтоклавного твердения на основе геополимерного вяжущего из перлита Мухор-Талинского месторождения на действующей линии по производству изделий.

Выпущенная партия использована для возведения гражданского здания на территории п. Разумное.

Представители от ООО «Экостройматериалы»

Директор А.В. Свинарев

Представители от БГТУ им. В.Г. Шухова

Д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова

Канд. техн. наук Н.И. Кожухова

Приложение Д

Титульные листы рекомендаций по использованию низкокальциевого алюмосиликатного сырья разного происхождения для производства геополимерных вяжущих и изделий на их основе

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Е.И. Евтушенко
«__» _____ 2016 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ

по применению перлита для производства геополимерного вяжущего

Руководитель разработки:
д.т.н., проф.
_____ В.В. Строкова
«14» декабря 2016 г.

Исполнители:
к.т.н., доц.
_____ Н.И. Кожухова

аспирант каф. МиТМ
_____ Р.В. Чижов
«14» декабря 2016 г.

Белгород 2016 г.

Продолжение приложения Д

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Е.И. Евтушенко
«30» января 2013 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ

по использованию низкокальциевых зол-уноса для производства геополимерного вяжущего

Руководитель разработки:
канд. г-м. наук., доц.
_____ И.В. Жерновский
«28» января 2013 г.

Исполнитель:
аспирант каф. СМИиК
_____ Н.И. Кожухова
«28» января 2013 г.

Белгород 2013 г.

Продолжение приложения Д

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Е.И. Евтушенко
«21» февраля 2013 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ

по использованию геополимерных вяжущих для производства стеновых камней

Руководитель разработки:
канд. г-м. наук., доц.
_____И.В. Жерновский
«18» февраля 2013 г.

Исполнитель:
аспирант каф. СМИиК
_____Н.И. Кожухова
«18» февраля 2013 г.

Белгород 2013 г.

Окончание приложения Д

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной и
инновационной деятельности
д.т.н., проф. наук, профессор
_____Т.М. Давыденко
«16» апреля 2020 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ

по использованию геополимерных вяжущих для производства пенобетонных блоков неавтоклавного твердения

РАЗРАБОТАНО
к.т.н., доцент
_____Н.И. Кожухова
«16» апреля 2020 г.
д.т.н., профессор
_____В.В. Строкова
«16» апреля 2020 г.

Белгород 2020 г.

Приложение Е

Титульные листы стандартов организации

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор БГТУ им.В.Г. Шухова
_____ С.Н. Глаголев
«21» сентября 2011 г.

СОГЛАСОВАН:
Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Евтушенко Е.И.
«21» сентября 2011 г.

ГЕОПОЛИМЕРНОЕ ВЯЖУЩЕЕ
Технические условия
СТО 02066339-004-2011

РАЗРАБОТАНО:
к.т.н., доц.
_____ Н.И. Кожухова
«21» сентября 2011 г.

д-р техн. наук, профессор
_____ В.В. Строкова
«21» сентября 2011 г.

Белгород 2011 г.

Продолжение приложения Е

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, проф.
_____ Е.И. Евтушенко
«20» декабря 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова
_____ С.Н. Глаголев
«__» _____ 2016 г.

ПЕРЛИТОВОЕ ГЕОПОЛИМЕРНОЕ ВЯЖУЩЕЕ

Технические условия

СТО 02066339-035-2016

РАЗРАБОТАН:
Науч. руков.: д-р. техн. наук, проф.
_____ В.В. Строкова
«20» декабря 2016 г.
Исполнители:
к.т.н., доц.
_____ Н.И. Кожухова
аспирант
_____ Р.В. Чижов
«20» декабря 2016 г.

Белгород 2016 г.

Продолжение приложения Е

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 и
инновационной деятельности
д-р. пед. наук, проф.
_____ Т.М. Давыденко
«19» ноября 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова
_____ С.Н. Глаголев
«19» ноября 2019 г.

МОДИФИЦИРОВАННОЕ ГЕОПОЛИМЕРНОЕ ВЯЖУЩЕЕ. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Технические условия
СТО 02066339-042-2019

РАЗРАБОТАН:
Науч. руков.: д-р. техн. наук, проф.
_____ В.В. Строкова
«19» ноября 2019 г.
Исполнители:
к.т.н., доц.
_____ Н.И. Кожухова
аспирант
_____ Д.Н. Данакин
«19» ноября 2019 г.

Белгород 2019 г.

Продолжение приложения Е

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор БГТУ им.В.Г. Шухова
_____ С.Н. Глаголев
«12» октября 2012 г.

СОГЛАСОВАН:
Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Евтушенко Е.И.
«12» октября 2012 г.

КАМНИ СТЕНОВЫЕ НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО

Технические условия

СТО 02066339-005-2012

РАЗРАБОТАНО:

к.т.н., доц.
_____ Н.И. Кожухова
«17» октября 2012 г.

д-р техн. наук, профессор
_____ В.В. Строкова
«17» октября 2012 г.

Белгород 2012 г.

Продолжение приложения Е

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
«__» _____ 2017 г.

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор БГТУ им.В.Г. Шухова
д-р экон. наук, профессор
_____ Е.М. Глаголев
«__» _____ 2017 г.

КАМНИ СТЕНОВЫЕ НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТОВОГО ГЕОПОЛИМЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО

Технические условия

СТО 02066339-036-2017

РАЗРАБОТАН:
Научный руководитель:
д-р техн. наук, профессор
_____ В.В. Строкова
«1» февраля 2017 г.
Исполнители:
к.т.н., доц.
_____ Н.И. Кожухова
аспирант
_____ Р.В. Чижов
«__» _____ 2017 г.

Белгород 2017 г.

Окончание приложения Е

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 и
инновационной деятельности
д-р пед. наук, профессор
_____ Т.М. Давыденко
«__» _____ 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р экон. наук, профессор
_____ С.Н. Глаголев
«__» _____ 2019 г.

ПЕНОБЕТОННЫЕ БЛОКИ НЕАВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО

Технические условия

СТО 02066339-043-2019

РАЗРАБОТАНО
к.т.н., доцент
_____ Н.И. Кожухова
«27» _____ 2019 г.

д-р техн. наук, профессор
_____ В.В. Строкова
«27» _____ 2019 г.

Белгород 2019 г.

Приложение Ж

Титульные листы технологических регламентов на производство геополимерного вяжущего разного состава и изделий на их основе

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА

УДК 691.5

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Е.И. Евтушенко
«21» мая 2012 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство геополимерного вяжущего

СОГЛАСОВАН:
Директор ООО «Композит»
_____ А.Н. Бабаевский
«__» _____ 2012 г.

РАЗРАБОТАН:
Науч. руков.: канд. г-м. наук., доц.
_____ И.В. Жерновский
«14» мая 2012 г.
Исполнители: аспирант каф. СМИиК
_____ Н.И. Кожухова
«14» мая 2012 г.

Белгород 2012 г.

Продолжение приложения Ж

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА

УДК 691.5

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Е.И. Евтушенко
«__» _____ 2013 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство камней стеновых на основе геополимерного вяжущего

СОГЛАСОВАН:
Директор ООО «Композит»
_____ А.Н. Бабаевский
«__» _____ 2013 г.

РАЗРАБОТАН:
Науч. руков.: канд. г-м. наук., доц.
_____ И.В. Жерновский
«21» января 2013 г.
Исполнители: аспирант каф. СМИиК
_____ Н.И. Кожухова
«21» января 2013 г.

Белгород 2013 г.

Продолжение приложения Ж

ИНИСТЕРСТВО 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)

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе
д-р. техн. наук, проф.
_____ Т.И. Евтушенко
«23» февраля 2017 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство камней стеновых на основе
перлитового геополимерного вяжущего

СОГЛАСОВАНО:

Генеральный директор
ООО «Мостстройинвест»
_____ А.А. Молчанов
«__» _____ 2017 г.

РАЗРАБОТАН:

Науч. руков.: д-р.техн. наук, проф.
_____ В.В. Строкова
«23» февраля 2017 г.
Исполнители: к.т.н., доц.
_____ Н.И. Кожухова
аспирант каф МиТМ
_____ Р.В. Чижов
«24» февраля 2017 г.

Белгород 2017 г.

Продолжение приложения Ж

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной и инновационной деятельности,
д-р техн. наук, профессор
_____ Т.М. Давыденко
«12» февраля 2020 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство блоков из пенобетона неавтоклавного твердения на основе модифицированного геополимерного вяжущего из золы-уноса Новотроицкой ТЭС

СОГЛАСОВАНО
Директор ООО «Экостройматериалы»
_____ А.В. Свинарев
«12» февраля 2020 г.

РАЗРАБОТАНО
Научный руководитель:
Д-р техн. наук, профессор
_____ В.В. Строкова
«12» февраля 2020 г.

Исполнители:
Канд. техн. наук
_____ Н.И. Кожухова
«12» февраля 2020 г.

Белгород 2020 г.

Окончание приложения Ж

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной и инновационной деятельности,
д-р техн. наук, профессор
_____ Т.М. Давыденко
«__» _____ 2020 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство блоков из пенобетона неавтоклавного твердения на основе модифицированного геополимерного вяжущего из перлита Мухор-Талинского месторождения

СОГЛАСОВАНО
Директор ООО «Экостройматериалы»
_____ А.В. Свинарев
«__» _____ 2020 г.

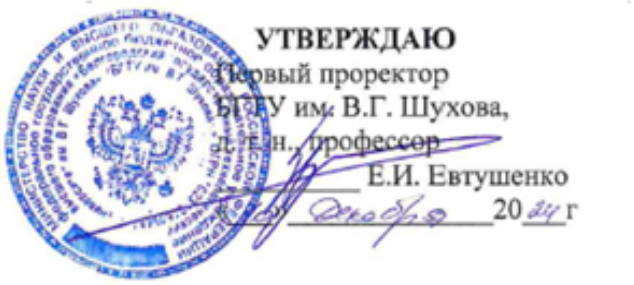
РАЗРАБОТАНО
Научный руководитель:
Д-р техн. наук, профессор
_____ В.В. Строкова
«12» _____ 2020 г.

Исполнители:
Канд. техн. наук
_____ Н.И. Кожухова
«12» _____ 2020 г.

Белгород 2020 г.

Приложение И

Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
БГТУ им. В.Г. Шухова,
д.т.н., профессор
_____ Е.И. Евтушенко
«___» _____ 20 24 г

СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

в учебный процесс

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы Н.И. Кожуховой «Научно-технологические основы синтеза геополимерных вяжущих и материалов на их основе», используются в учебном процессе при подготовке бакалавров направлений 08.03.01 Строительство, профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, профиль «Материаловедение и технологии конструкционных и специальных материалов»; магистров направлений 08.04.01 Строительство, профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций: наносистемы в строительном материаловедении» и 28.04.01 Наноматериалы, профиль «Наноструктурированные композиты строительного и специального назначения»; аспирантов направления 08.06.01 Техника и технологии строительства, направленность «Строительные материалы и изделия», что отражено в рабочих программах дисциплин «Наносистемы в строительном материаловедении», «Модификаторы для композитов различного назначения», «Активационные процессы в материаловедении», «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава», «Системная методология проектирования материалов», «Модифицированные композиты строительного и специального назначения».

Окончание приложения И

Для проведения лабораторных и практических занятий по соответствующим дисциплинам подготовлена учебно-методическая литература, для чтения лекций в рамках теоретического курса разработаны учебные пособия.

Директор инженерно-строительного института — В.А. Уваров

Директор института магистратуры — И.В. Космачева

Директор центра подготовки кадров высшей квалификации — И.К. Михайличенко