

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

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

Белгород – 2025

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

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Строкова Валерия Валерьевна

Официальные оппоненты: **Крамар Людмила Яковлевна**,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский
государственный университет (национальный
исследовательский университет)», профессор
кафедры «Строительные материалы и изделия»

Саламанова Мадина Шахидовна,
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Грозненский государственный
нефтяной технический университет
имени академика М.Д. Миллионщикова»,
профессор кафедры технологии
строительного производства

Калинкин Александр Михайлович,
доктор химических наук, доцент,
Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ
«Кольский научный центр Российской
академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН),
главный научный сотрудник
отдела технологии силикатных материалов

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Липецкий государственный
технический университет»

Защита состоится «20» июня 2025 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте https://gos_att.bstu.ru/dis/Kozhukhova

Автореферат разослан « 26 » марта 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Денис Юрьевич Суслов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 бесклнкерных 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 бесклнкерных 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 бесклнкерных 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 « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ », заключающиеся в щелочной активации природного и техногенного низкокальциевого алюмосиликатного сырья с учетом совокупности его генетически обусловленных фазово-размерных характеристик: соотношения основных оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 щелочеолюмосиликатного геля, и степенью эффективности протекания геополимерного синтеза в системе « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ ».

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 щелочеолюмосиликатного 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 / метакеолин) при модификации геополимерного вяжущего на его структурообразование. Добавка цемента обеспечивает параллельную реализацию двух механизмов твердения: геополимеризация и гидратация. Каолин и метакеолин, 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: метакеолин $\rightarrow$ каолин $\rightarrow$ портландцемент.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее производство пенобетона на основе ГПВ, полученного из алюмосиликатов кислого состава техногенного (зола-уноса) и природного (перлит) происхождения, в том числе, с использованием минеральных модифицирующих добавок (портландцемент / каолин / метакраолин). 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 / метакраолин), 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 краолина и метакраолина, 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 « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ » при получении геополимерных вяжущих атермального синтеза. Предложена феноменологическая модель, описывающая принципы формирования структурно-фазовых вариаций щелочеолюмосиликатного каркаса при разных комбинациях в системе параметров «структурные особенности SiO_2 -мотива – компонентный состав – условия твердения», которая позволила осуществить позиционирование геополимеров как разновидности щелочеоактивированных 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 ($\approx$ 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 °С.

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 пре-

делом 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/м³, 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/м³, 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 2,44–4,37 МПа, средней плотностью 490–730 кг/м³, 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 B1,5–B3.

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, позволявшая 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 теплоустойкостью (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 « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ »;
- 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. Опытнo-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 – «Нanomатериалы»; 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 K1–K2¹. Из них 3 публикации – в журналах Q1 (Scopus, Web of Science), 2 – Q2; 15 – в журналах из «Белого списка». Всего в журналах K1 – 17; K2 – 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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Принципы управления процессами структурообразования геополлимерных вяжущих и материалов на их основе на различных технологических этапах. На основании существующего опыта в исследуемой предметной области, а также с учетом сформированной совокупности базовых факторов, ответственных за эффективность геополлимерного синтеза и формирование эксплуатационных характеристик получаемых геополлимерных композитов, предложена концепция комплексного формирования структуры и свойств геополлимерных материалов, заключающаяся в использовании обобщенных принципов управления структурообразованием геополлимерной 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 геополлимерного продукта (рис. 1).

Выбор алюмосиликатного сырья и оценку его потенциальной эффективности необходимо осуществлять через призму фазово-размерной гетерогенности (ФРГ) как интегрального параметра совокупности предложенных критериев оценки, которые, в свою очередь, определяются генетически-обусловленными характеристиками сырьевых компонентов в комплексе с технологическими особенностями их подготовки для использования в технологии геополлимерного синтеза. Это позволит существенно повысить степень вовлечения энергетического потенциала алюмосиликатной составляющей, как основы геополлимерной системы, в процесс структурообразования и, как следствие, качество конечного геополлимерного материала. Это и явилось *научной гипотезой* данной работы.

Теоретические основы системного подхода к вопросам понятийного аппарата и положения геополлимеров в системе «химически активированные минеральные вяжущие» с позиции особенностей структурообразования и характеристик сырьевой базы. На основании проведенного комплексного научного анализа в контексте эволюции терминологических и технологических аспектов выбора минерального сырья и получения ГПВ на его основе с учетом существующего на сегодняшний день разнообразия вяжущих систем, применяемых в инженерной инфраструктуре и, в частности, в промышленности строительных материалов, предложена актуализированная классификация в группе материалов «химически активированные минеральные вяжущие»; определено положение геополлимеров в структуре этой группы (рис. 2).

Согласно предложенной классификации, геополлимеры имеют четкое позиционирование в системе химически активированных минеральных вяжущих, определяемое граничными значениями требований, предъявляемых к сырьевому алюмосиликатному компоненту, активирующей среде, технологическим параметрам получения, обеспечивающим эффективность синтезируемых вяжущих, а также определяемое механизмом структурообразования. Таким образом, синтез геополлимерной структуры возможен при соблюдении следую-

щих условий: активация алюмосиликатного компонента кислого состава в высокощелочной среде (рН от 11 до 13 и выше), формируемой катионами щелочных металлов (Na^+ , K^+), в воздушных условиях твердения. Структурообразование геополимеров осуществляется по полимеризационному механизму.

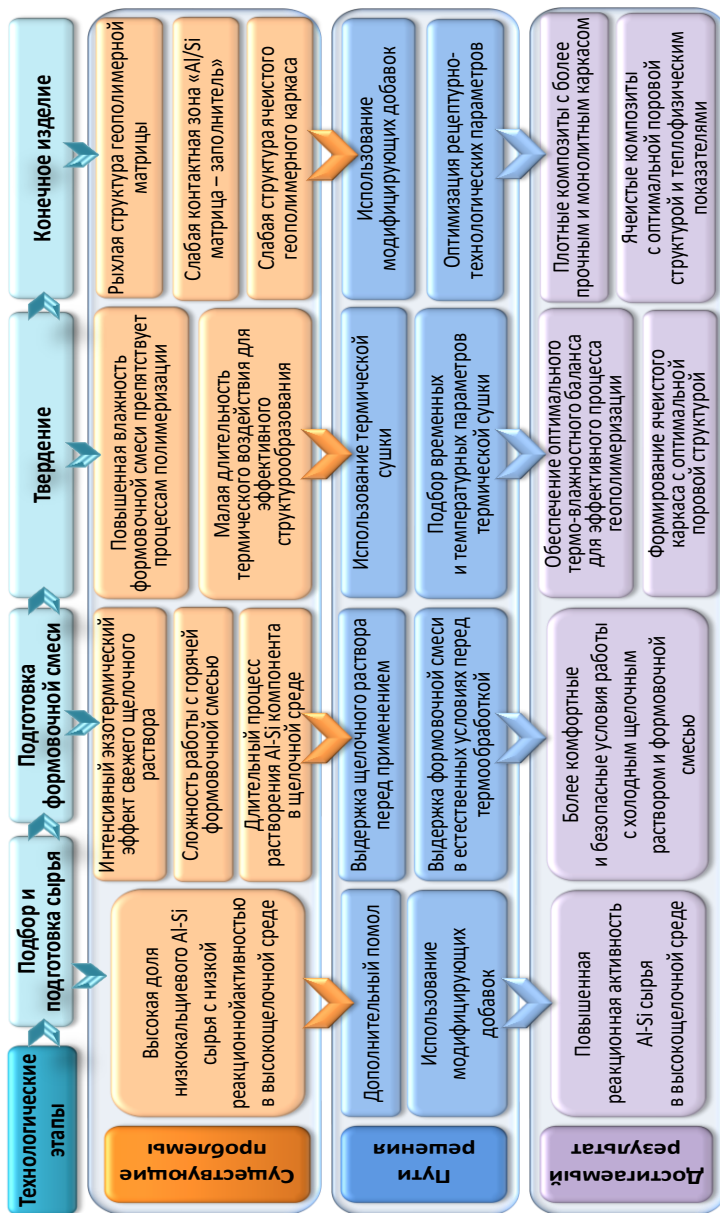


Рис. 1 – Проблемы и способы повышения эффективности производства геополимеров и материалов на их основе за счет оптимизации рецептурных и технологических параметров



Рис. 2 – Позиционирование геополимеров в концептуальной проекции «химически активированные минеральные вяжущие»



Рис. 3 – Ранжирование критериев эффективности минерального сырья по их значимости для геополимерного синтеза

Предложены критерии оценки эффективности алюмосиликатного сырья как основы ГПВ, которые проранжированы по значимости в контексте обеспечения и наиболее эффективного протекания геополимерного синтеза (рис. 3).

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 эффек-

тивности. Выявлена следующая тенденция к увеличению степени пригодности алюмосиликатного сырья: природное → техногенное → синтетическое.

Наиболее высокая степень пригодности синтетических алюмосиликатов обусловлена направленным синтезом алюмосиликатных прекурсоров с заранее заданными характеристиками. Вторые по пригодности – алюмосиликаты техногенного генезиса, среди которых – подгруппа пирогенных представителей, более выгодно отличается от хемогенных и механогенных. Произведена оценка и обоснована целесообразность производства геополимеров в экономическом и экологическом аспектах.

На основании анализа экспериментальных данных и существующих теоретических положений, описывающих фазообразование в щелочалюмосиликатной системе, предложена феноменологическая модель структуро- и фазообразования в системе « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ », описывающая принципы формирования структурно-фазовых вариаций щелочалюмосиликатного каркаса при разных комбинациях в системе параметров «структурные особенности SiO_2 -мотива – компонентный состав – условия твердения». Основная идея феноменологической модели состоит в том, что при снижении содержания CaO в системе « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ » его структурообразующая роль снижается (рис. 4). При этом имеет место увеличение количества и, как следствие, влияние на характер структурообразования оксидов SiO_2 и Al_2O_3 . В высокоосновных системах (с преобладанием Ca^{2+} катионов) имеет место гидратационный механизм структурообразования. С ростом кислотности (т.е. увеличением содержания кремнезема) гидратационный механизм постепенно замещается полимеризационным.

Механизм структурообразования в низкокальциевых или бескальциевых системах в большей степени зависит от структурного состояния исходного алюмосиликатного сырья. Возможно два варианта механизма структурообразования: а) преобладание в системе кристаллической алюмосиликатной составляющей (более 50 %). Структурирование в такой системе протекает в условиях слабощелочной или среднещелочной среды с образованием кристаллических фаз: преимущественно натриевых и калиевых алюмосиликатов

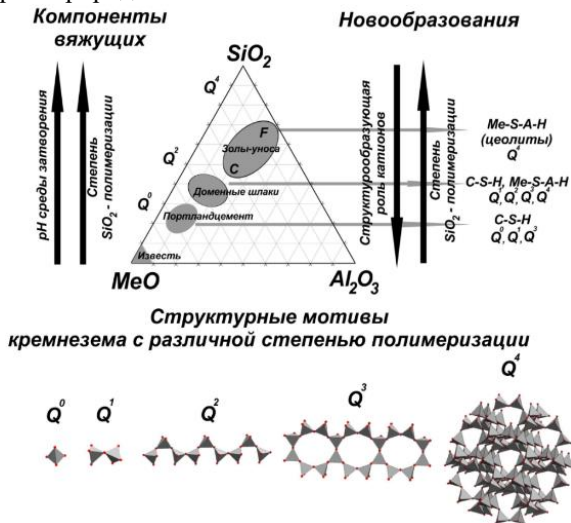


Рис. 4 – Феноменологическая модель фазообразования в системе « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ »

и, в незначительной степени, гидросиликатов кальция; б) преобладание в системе аморфной алюмосиликатной составляющей / стеклофазы (не менее 50 %). Структурообразующие процессы в системах подобного рода возможны только в условиях высокощелочной среды. В процессе взаимодействия компонентов системы происходит диссоциация алюмосиликатной составляющей, затем формирование аморфных алюмосиликатных полимерных образований, с последующей их кристаллизацией в полевошпатовые, цеолитные и фельдшпатоидные минеральные структуры (реализуется в геополимерах).

Методики оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья как основы геополимерных вяжущих. Для оценки реакционной способности алюмосиликатного сырья с преимущественно *аморфной структурой* предложено использование комплексного параметра K , рассчитываемого на основе совокупности генетических и/или технологических характеристик алюмосиликатного сырья (форма, размер, гранулометрия частиц, их химический и минеральный составы), которые определяют его фазово-размерную гетерогенность. Параметр K предложено рассчитывать по формуле:

$$K = \frac{S^B}{\xi} \cdot C_{\text{аморф}} \cdot \exp(f_{SiO_2}) \quad (1)$$

или

$$K = S^{\text{PPЧ}} \cdot C_{\text{аморф}} \cdot \exp(f_{SiO_2}),$$

где S^B – удельная поверхность сырья, определяемая по методу Блейна (метод воздухопроницаемости); $S^{\text{PPЧ}}$ – теоретическая удельная поверхность, определяемая из данных размерного распределения частиц (гранулометрический анализ); ξ – фактор формы частиц, определяемый как соотношение экспериментального и расчетного значений удельной поверхности; $C_{\text{аморф}}$ – концентрация аморфной фазы; f_{SiO_2} – коэффициент степени полимеризации/связности стеклофазы, определяемый в соответствии с формулой Аппена:

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

где γ – молярная концентрация оксидов.

Апробация предложенной методики оценки реакционной способности преимущественно аморфного сырья реализована на примере зол-уноса (ЗУ) (перечень которых приведен ниже). Установлено, что низкий коэффициент достоверности аппроксимации линейной зависимости ($R^2 = 0,16$), и высокий – полиномиальной зависимости ($R^2 = 0,86$), между параметром K и прочностными характеристиками ГПВ (рис. 5) обоснованы комплексностью параметра K , включающего в себя несколько независимых параметров, увязанных между собой сложным расчётом.

Методика оценки реакционной способности низкокальциевого алюмосиликатного сырья *скрытокристаллической структуры*, основана на определении интенсивности растворения частиц твердой фазы в условиях агрессивного высокощелочного эффекта реакционной среды.

Принято считать, что при высокощелочном воздействии на зерно имеет место его постепенное растворение и дальнейшая диссоциация, что предусматривает протекание одновременно двух процессов: изменение размера кристаллически структурированного зерна в сторону меньших значений за

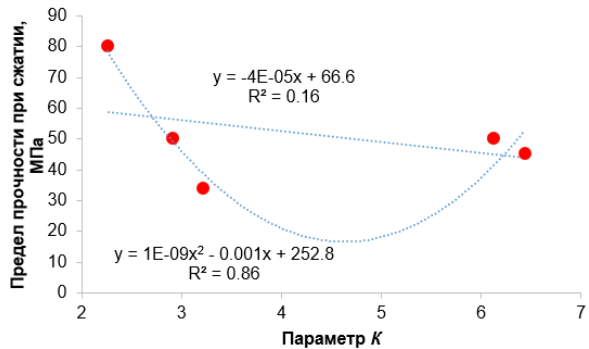


Рис. 5 – Корреляция между комплексным параметром K для ЗУ и прочностью на сжатие для ГПВ на их основе

счет послынного растворения его поверхностности и последующего перехода растворенной субстанции в аморфный алюмосиликатный гель; рост концентрации образующегося алюмосиликатного геля в объеме щелочалюмосиликатной суспензии, что приводит к увеличению степени аморфизации частицы и, как следствие, ее реакционной способности с точки зрения процессов геополимерного синтеза (рис. 6).

Предложенный механизм протекания вышеупомянутых двух процессов при высокощелочной активации, а также классические представления о процессах роста/растворения кристаллов, объясняют экспериментально установленную (на примере различных пород) обратную зависимость между степенью кристалличности вещества и реакционной способностью (при прочих равных условиях) и, как следствие, степенью его растворимости в высокощелочной среде (рис. 7).

Таким образом, предложенные методики продемонстрировали свою работоспособность и могут быть использованы для оценки реакционной способности алюмосиликатов с аморфной и кристаллической структурами в условиях геополимерного синтеза.

Взаимосвязь фазово-размерной гетерогенности (ФРГ) с реакционной способностью низкокальцевого алюмосиликатного сырья была изучена на примере представителей техногенного и природного генезиса. В качестве преимущественно *аморфного* алюмосиликатного сырья использованы техногенные продукты – золы-уноса (ЗУ) пяти станций: Российские – Троицкой ГРЭС, Новотроицкой ТЭС; США – ТЭС Lafarge; ЮАР – ТЭС Matla и Lethabo. В качестве природного представителя алюмосиликатов в работе использовался перлит Мухор-Талинского месторождения – магматическая эффузивная порода кислого состава, характеризующаяся преимущественно *скрыто-кристаллической* (рентгеноаморфной) структурой.

Комплексная оценка техногенных и природных алюмосиликатов с точки зрения их химических, физико-механических, гранулометрических, радиационно-токсикологических (биопозитивности) характеристик и параметров



Рис. 6 – Механизм образования системы «растворяемое зерно алюмосиликата – гелеобразный слой» в процессе щелочной активации алюмосиликатного компонента

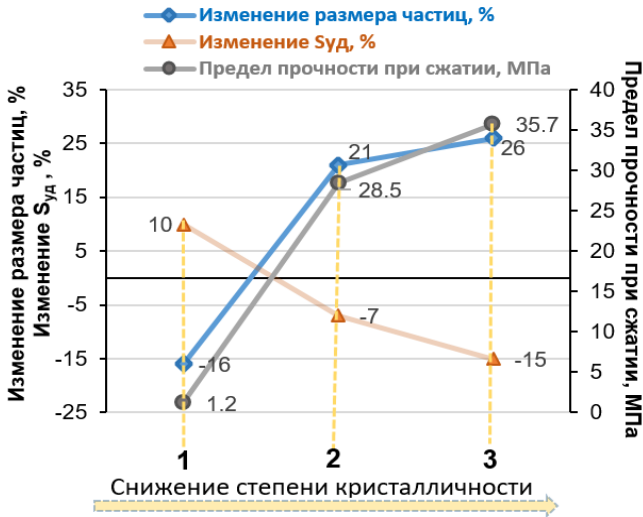


Рис. 7 – Влияние степени кристалличности алюмосиликатов на изменение удельной поверхности, среднего размера частиц в высокощелочной среде и формирование прочностных характеристик ГПВ: 1 – полнокристаллическая структура; 2 – скрытокристаллическая; 3 – стекловатая

→ ЗУ Lethabo → ЗУ Matla. С учетом отсутствия стеклофазы, но высоким содержанием рентгеноаморфной составляющей (97,5 %) в составе перлита, его реакционная способность была принята сопоставимой с наименее активной золой-уноса Новотроицкой ТЭС.

Известно, что при синтезе геополимеров могут быть использованы различные модифицирующие добавки, позволяющие повысить эффективность основного алюмосиликатного компонента и, как следствие, улучшить эксплуатационные характеристики конечного продукта. В рамках работы на основании результатов анализа гранулометрических, физико-механических,

ФРГ (фазово-минеральный состав, структурные и морфологические характеристики), позволила установить соответствие данных видов сырья ключевым критериям эффективности для синтеза геополимеров.

На основании данных фазово-минерального состава (рис. 8), рассматриваемые техногенные алюмосиликаты были проранжированы по степени повышения реакционной способности, соответствующей росту концентрации стеклофазы в следующей последовательности: ЗУ

Новотроицкой ТЭС → ЗУ Lafarge → ЗУ Троицкой ГРЭС

физико-химических и морфоструктурных характеристик обоснована потенциальная эффективность использования портландцемента, каолина и метакеолина в качестве минеральных модификаторов для геополимерных систем на основе алюмосиликатов с наименьшей реакционной способностью: золы-уноса Новотроицкой ТЭС и перлита.

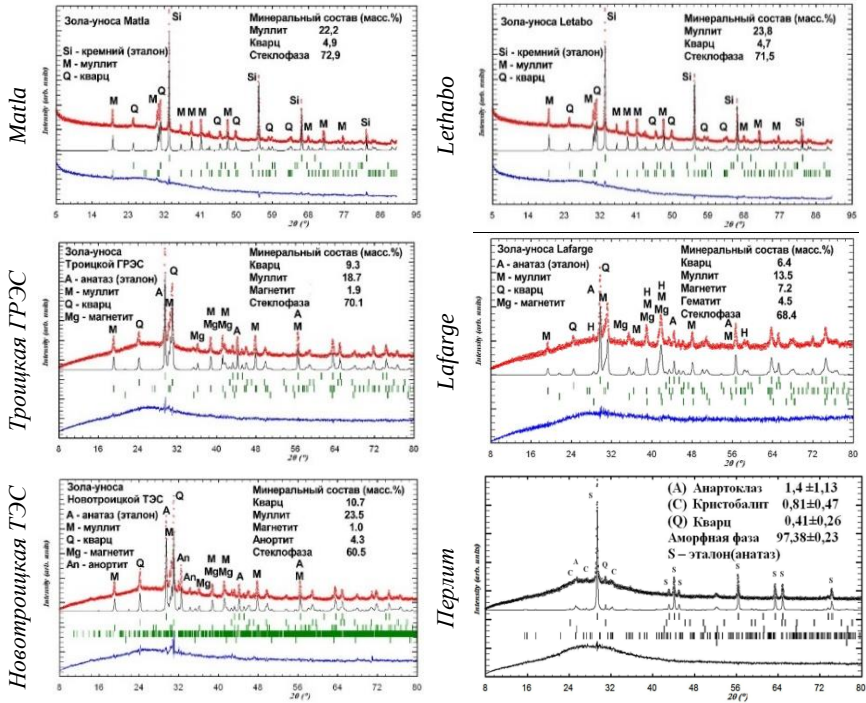


Рис. 8 – Рентгеновские профили алюмосиликатного сырья и их количественный полнопрофильный расчетный анализ

Составы, технология и свойства ГПВ на основе низкокальциевых алюмосиликатов различной структуры. Выявлены наиболее эффективные виды (NaOH, KOH) и рациональные дозировки щелочного активатора в зависимости от характеристик алюмосиликатного компонента и минерального модификатора: для немодифицированных ГПВ на основе золы-уноса – 8–13,7 %, на основе перлита – 7,1–7,4 %; для модифицированных ГПВ на основе золы-уноса – 7,9–11,6 %, на основе перлита – 6,2–6,6 % (табл. 1).

Оценка реологических особенностей позволила установить следующие закономерности. Для немодифицированных ГПВ гранулометрические и структурно-морфологические характеристики алюмосиликатов, а также концентрация и вид щелочного активатора в совокупности оказывают определяющее влияние на тип течения геополимерной суспензии и диапазон значений эффективной вязкости в условиях применения сдвигающих нагрузок.

Таблица 1 – Составы и свойства геополимерных вяжущих

№* п/п	Состав			Показатели			Предел прочности при сжатии геополмер-песчаных растворов (1:3), МПа	Доля остаточной прочности, %	Соответствие классу прочности в соответствии с нормативами
	Алюмосиликатный компонент	Щелочной активатор	Вода	для геополимерных вяжущих		Предел прочности, МПа			
				Средняя плотность, кг/м³	при сжатии				
Немодифицированные ГПВ									
1	66,5	10,5	23,0	1825	34,1	1,8	15,8	46	**Г-13
2	63,3	8,0	28,7	1800	45,2	3,3	21,9	48	Г-19
3	68,8	12,6	18,5	2020	50,3	4,5	36,4	72	Г-25
4	72,7	10,1	17,2	2145	50,1	2,8	38,1	77	***ЦЕМ I 32,5Н
5	73,8	13,7	12,4	2085	80,1	3,6	64,2	80	ЦЕМ I 52,5Н
6	73,4	7,1	19,5	2200	36,9	3,2	20,5	56	Г-19
7	73,9	7,4	18,7	2140	30,5	1,2	16,0	52	Г-16
Модифицированные ГПВ на основе ЗУ Новотрошской ГЭС									
8	56,8	11,6	31,6	1800	27,3	2,4	13,9	51	Г-13
9	57,0	8,5	34,5	1630	24,8	1,9	10,6	43	Г-10
10	52,6	7,9	39,5	1675	21,3	1,9	8,7	41	Г-7
Модифицированные ГПВ на основе перлита Мухомор-Талинского месторождения									
11	66,7	6,5	26,7	1900	23,2	2,6	13,7	59	Г-13
12	66,4	6,4	27,2	1970	30,8	2,7	15,7	51	Г-13
13	64,7	6,2	29,1	1450	16,8	1,4	6,8	40	Г-6
14	66,0	6,6	27,4	1860	20,4	1,4	11,0	54	Г-10
15	65,5	6,6	27,9	1910	26,8	1,5	12,1	45	Г-10
16	63,4	6,4	30,2	1430	14,6	0,8	5,7	39	Г-5

* 1 – состав на основе ЗУ Новотроицкой ГЭС; 2 – на основе ЗУ Троицкой ГЭС; 3 – на основе ЗУ Lafarge; 4 – на основе ЗУ Matla; 5 – на основе ЗУ Lethabo; 6 – на основе перлита и NaOH; 7 – на основе перлита и KOH; модификация: 8, 11, 14 – портландцементом; 9, 12, 15 – каолином; 10, 13, 16 – метаксаолином.

Составы 11-13 активированы NaOH; составы 14-16 – активированы KOH.

** Марка гипсового вяжущего по ГОСТ 125-2018

*** Класс прочности цемента по ГОСТ 31108-2020

Для модифицированных ГПВ – модификаторы не определяют тип течения, но значительно влияют на показатели эффективной вязкости, тем больше, чем выше реакционная способность модификатора в условиях высокощелочного воздействия. Установлен пластифицирующий эффект щелочного активатора в геополимерной вяжущей системе независимо от компонентного состава, проявляющийся в снижении эффективной вязкости и водопотребности.

Разработаны рациональные составы немодифицированных ГПВ на основе пяти видов зол и перлита, а также составы модифицированных вяжущих с тремя видами модификаторов (табл. 1); установлена наиболее эффективная температура консолидации для исследуемых геополимерных систем: на основе зол-уноса – 80 °С, на основе перлита – 70 °С; определен рациональный режим твердения: предварительная выдержка в естественных условиях (до 6 часов) → термическая обработка (ТО): нагрев до заданной температуры (1–2 часа) → изотермическая выдержка (до 12 часов) → охлаждение до естественной температуры (≈ 2 часа) → расформовка и дальнейшее твердение в естественных условиях.

Разработанные составы ГПВ, обеспечивают показатели предела прочности: на основе зол-уноса – 21,3–80 МПа – при сжатии, 1,8–4,5 МПа – при изгибе; на основе перлита – 14,6–36,9 МПа – при сжатии, 0,8–2,7 МПа – при изгибе.

Анализ влияния повышенных температур (до 800 °С) на характер изменения структуры и свойств геополимеров (на примере немодифицированных вяжущих на основе зол-уноса) показал, что высокотемпературное воздействие интенсифицирует образование продуктов геополимеризации, а также трансформацию аморфного щелочалюмосиликатного 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.

Выявлено, что при повышении реакционной способности золы-уноса повышается температура термостойкости (т.е. температура, выше которой происходит снижение прочности камня) геополимерного композита на ее основе: ГПВ на основе ЗУ Новотроицкой ТЭС (34 МПа) – 100 °С → ЗУ Троицкой ГРЭС (45,2 МПа) – 400 °С → ЗУ Lafarge (50,3 МПа) – 600 °С (рис. 9). Это открывает перспективы использования геополимеров на основе высокоактивного сырья для производства теплостойких и теплоизоляционных изделий в условиях эксплуатации при повышенных температурах до 600 °С.

Установлена обратно пропорциональная зависимость между степенью реакционной способности ЗУ и степенью фитотоксичности геополимерного композита на ее основе: чем выше реакционная способность золы-уноса в условиях геополимерного синтеза, тем ниже негативный фитотоксичный эф-

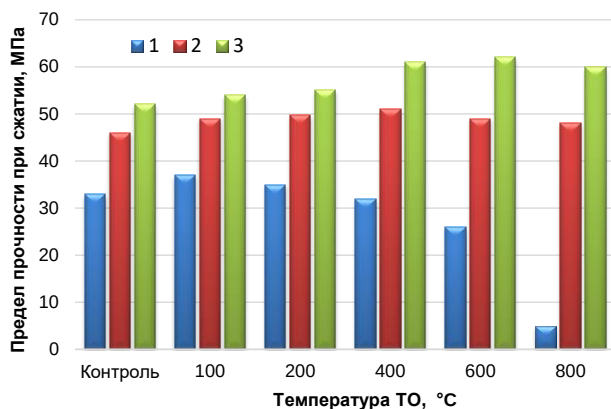


Рис. 9 – Изменение прочности геополимерного камня в диапазоне температур термического воздействия 100–800 °C на основе зол-уноса: 1 – Новотроицкой ТЭС; 2 – Троицкой ГРЭС; 3 – Lafarge

полимерной системе. На основании микроструктурного и рентгенофазового анализов ГПВ установлено, что ответственным за формирование прочного и плотного геополимерного каркаса является наличие и концентрация щелоче-алюмосиликатной аморфной фазы и кристаллических минеральных образований группы полевых шпатов (анортит) фельдшпатоидов (канкринит, альбит) и цеолитов (содалит), как продуктов геополимеризационного процесса (рис. 10).

Более рыхлая и слабая структура типична для геополимерных систем на основе зол низкой реакционной способности, что вызвано доминирующим образованием метастабильных натриевых кристаллических структур, и значительно тормозит геополимеризационные процессы: формирование щелоче-алюмосиликатного геля с последующей его кристаллизацией (рис. 11, а).

Для ГПВ на основе высокоактивных зол, а также в условиях высокотемпературного воздействия имеет место интенсификация геополимеризационного синтеза за счет одновременного повышения реакционной способности отдельных видов алюмосиликатных компонентов в составе вяжущего, проявляющееся в виде увеличения доли аморфной субстанции, и формирования глобулярных кристаллических структур (рис. 11, б, в).

При условии минеральной модификации геополимерной вяжущей системы портландцементом в процессе ее консолидации имеет место проявление эффекта суперпозиции в виде одновременной реализации двух независимых механизмов структурообразования: гидратационного и геополимеризационного (рис. 11, г).

Выявлена активирующая роль структурно-связанных катионов щелочных металлов в составе алюмосиликатного компонента, проявляющаяся в условиях механоактивации сырья, в результате чего по мере увеличения степени дис-

фект, благодаря эффективной «консервации» агрессивных компонентов в составе геополимерного композита. Выявлено, что снижение реакционной способности ЗУ приводит к увеличению фунгицидного эффекта геополимерной системы на ее основе.

Особенности структуро- и фазообразования в гео-

перности 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.

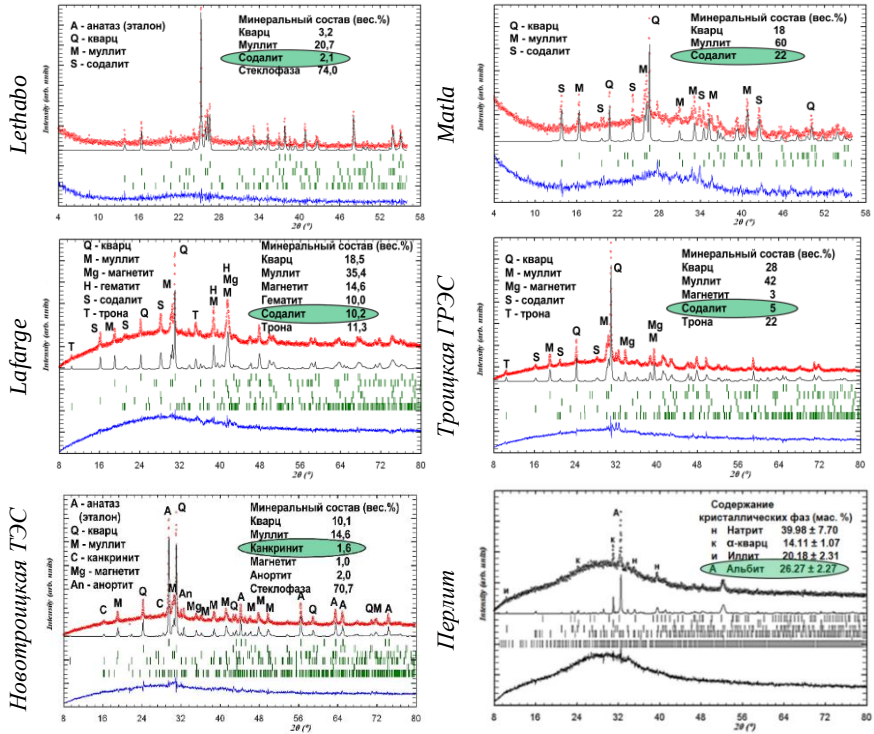


Рис. 10 – Рентгенограммы ГПВ на основе алюмосиликатов различного вида

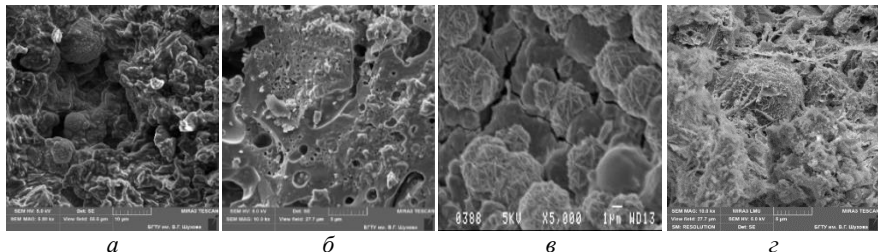


Рис. 11 – Микроструктура геополимерного вяжущего различного состава

Установлено негативное влияние тонкодисперсного металлического намола, образующегося при механоактивации алюмосиликатного компонента на процессы структурообразования перлитового ГПВ, заключающееся в нарушении твердеющей геополимерной структуры в результате обра-

зования железосодержащих гидратных фаз типа берналита, характеризующихся увеличением объема кристаллической решетки по сравнению с негидратированным намольным железом ($\approx$ в 18 раз) в плотной структуре геополимерной матрицы (рис. 12).

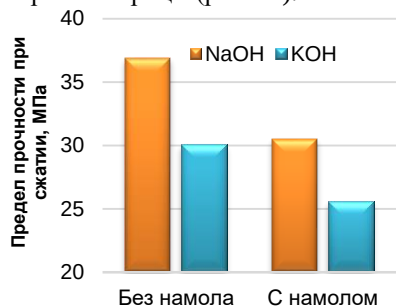


Рис. 12 – Влияние намола железа на прочность перлитовых ГПВ

роды (кварцевый песок и отсев дробления перлита) с показателями средней плотности 2150–2300 кг/м³, марками по прочности М50–М300, марками по морозостойкости F25–F100 и коэффициентами теплопроводности 0,71–0,33 Вт/м·°С (табл. 3).

Выявлена взаимосвязь между реакционной способностью алюмосиликатного прекурсора аморфной структуры и механизмом формирования межфазной структуры геополимербетона, заключающаяся в следующем. По мере снижения реакционной способности золы, характер формирования зоны контакта «геополимерное вяжущее – заполнитель» меняется, постепенно переходя от преобладающей монолитной межфазной зоны, сформированной в результате химического взаимодействия между вяжущим и кварцевым зерном заполнителя, до четко выраженной границы раздела, имеющей преимущественно механическую природу взаимодействия с отсутствием признаков геополимеризационных процессов на границе раздела фаз (рис. 13).

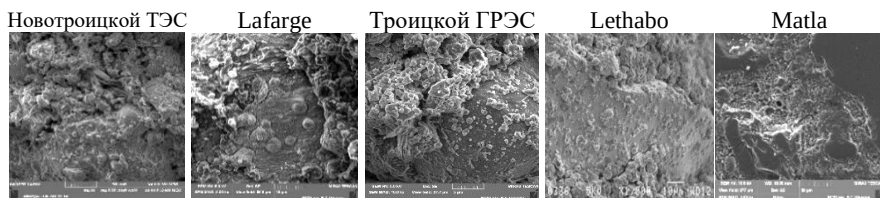


Рис. 13 – Контактная зона «заполнитель – матрица ГПВ» в зависимости от вида ЗУ

Установлен факт монолитизации в зоне контакта «перлитовое вяжущее – заполнитель», где перлитовый геополимерный «клей» интегрируется с заполнителем через новообразованные аморфные формирования, обеспечивая структурирование высокоплотной и прочной матрицы, что может быть связано с химической природой их взаимодействия (рис. 14).

Таблица 2 – Составы и свойства МЗБ из ГПВ на основе зол-уноса ТЭС

Производитель ЗУ	Компоненты МЗБ, %			Средняя плотность, кг/м³	Предел прочности при сжатии, МПа	Марка по прочности*	Марка по морозостойкости	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С
	ГПВ	Песок	Вода					
На основе немодифицированных ГПВ								
Новотроицкая ТЭС	24,2	70,0	5,8	1940	15,81	150	—	0,42
Lafarge	24,6	71,0	4,3	2135	19,6	150	F35	0,25
Троицкая ГРЭС	23,8	73,0	4,1	1910	21,9	200	F25	0,19
Lethabo	26,8	68,0	5,2	2090	64,2	>300	F50	0,32
Matla	25,7	70,0	4,3	2110	38,5	>300	F50	0,40
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	70,0	6,8	1940	10,6	100	—	0,52
Метаксаолин	22,7	70,1	7,2	1980	8,7	75	—	0,36

Таблица 3 – Составы и свойства МЗБ на основе перлитовых ГПВ

№** п/п	Компонентный состав МЗБ, %				Заполни- тель	Средняя плотность, кг/м³	Предел прочности при сжатии, МПа	Марка по прочности	Марка по морозостойкости	Коэффициент теплопровод- ности, Вт/м·°С
	Алюмосили- катный компонент	Щелочной активатор		Вода						
		NaOH	KOH							
На кварцевом заполнителе										
1	22,5	2,2	—	14,4	60,9	2130	20,5	200	F35	0,43
2	20,5	2,0	—	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	61,0	2030	6,8	50	—	0,38
5	22,8	—	2,3	14,1	61,0	2290	16,0	150	F25	0,42
6	20,5	—	2,1	16,6	60,8	2260	11,0	100	—	0,69
7	20,4	—	2,0	17,0	60,6	2120	12,1	100	—	0,52
8	20,0	—	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	2,0	—	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	—	2,0	15,3	62,4	2300	17,7	150	F50	0,58
7	20,2	—	2,0	15,5	62,3	2170	19,8	200	F50	0,44
8	19,6	—	1,9	16,2	62,3	2080	9,2	100	—	0,30

* Согласно ГОСТ 6133-2019, для МЗБ: не менее M50; не менее F15; коэффициент теплопроводности не регламентируется. Морозостойкость камней для перегородок не нормируется.

** Составы 1, 5 – немодифицированные ГПВ. Модификация: портландцементом (составы 2, 6); каолином (составы 7, 3); метакеолином (составы 8, 4)

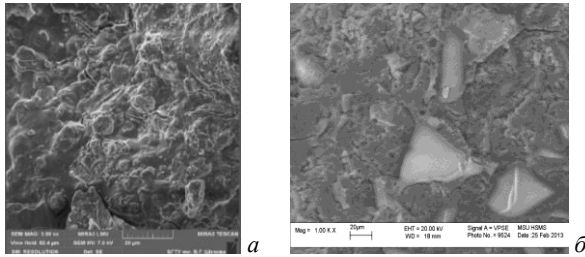


Рис. 14 – Контактная зона между матрицей перлитового ГПВ и заполнителем: *а* – кварцевым; *б* – перлитовым

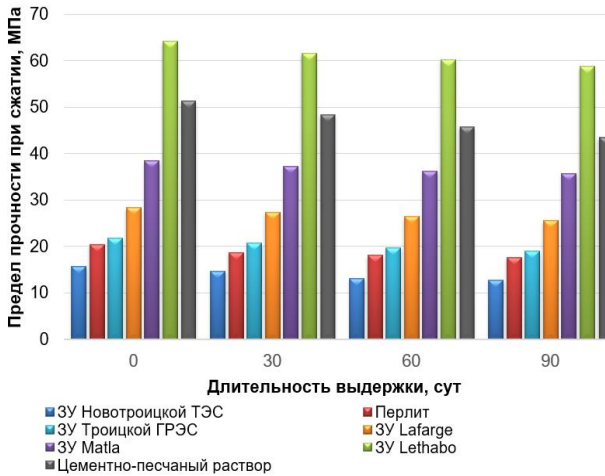


Рис. 15 – Кинетика изменения предела прочности при сжатии МЗБ в среде 3-го раствора H_2SO_4

находящаяся в прямой пропорциональной зависимости от реакционной способности алюмосиликатных прекурсоров (рис. 15).

Особенности производства ячеистого бетона на основе ГПВ. Одним из основных технологических этапов производства пенобетона является формирование поровой структуры, которая, в свою очередь, определяется качеством структуры пены и ее устойчивостью к воздействию внешних технологических факторов, а также компонентов пенобетонной смеси. Отличительной особенностью твердения ГПВ является высокощелочная среда (pH более 12), которая, в отличие от цементной системы, остается неизменной в течение всего периода твердения геополимера. Анализ показателей кратности и стойкости (рис. 16) пены для высокощелочных растворов с различной концентрацией пенообразующих агентов (синтетический Морпен и белковый Biofoam), показал, что щелочность рабочей среды в большей степени влияет на структуру пены на основе синтетического агента.

В случае использования перлитового заполнителя совместно с перлитовым вяжущим наблюдается более сильное адгезионное сцепление между компонентами (по сравнению с кварцевым заполнителем), что может быть ассоциировано с их химическим родством.

Доказано, что геополимерные МЗБ в зависимости от состава демонстрируют широкий разброс в показателях химической стойкости (по прочностным параметрам) в условиях воздействия агрессивной минеральной (сульфатной) среды, которые

Установлено, что синтетический пенообразователь в высокощелочной среде ($\text{pH}=12,6$), моделирующей рабочую реакционную среду ГПВ, не образует пену (кратность равна 1), проявляя стерический эффект, по сравнению с пеномассой, формируемой в нейтральной среде (кратность достигает 47) (рис. 16, а). Низкая эффективность синтетического пенообразователя в высокощелочной среде связана с наличием в его составе электролитов, которые в процессе химического взаимодействия компонентов раствора приводят к резкому снижению поверхностного натяжения ПАВ в рабочей среде.

Белковый пенообразователь проявляет пенообразующие характеристики в нейтральной и высокощелочной средах с одинаковой степенью эффективности (рис. 16, б), образуя пену средней кратности, что объясняется эффектом его омыления в среде с высоким pH .

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 ККМ в высокощелочной среде наступает при более низких концентрациях (0,3 %) по сравнению с нейтральной средой (0,5 %); для синтетического – ККМ достигается при концентрации пенообразователя от 0,7 % и выше.

Анализ структурных и рецептурно-технологических особенностей геополимерных пенобетонных смесей и готовых изделий, полученных пятью различными способами последовательности введения компонентов (алюмосиликат, щелочь, пенообразователь, вода) (рис. 17), позволил проранжировать их по повышению эффективности в следующей последовательности: Способ 4 $\rightarrow$ Способ 5 $\rightarrow$ Способ 1 $\rightarrow$ Способ 3 $\rightarrow$ Способ 2. Рациональная последовательность (Способ 2) включает 4 стадии: отдельное приготовление пены в

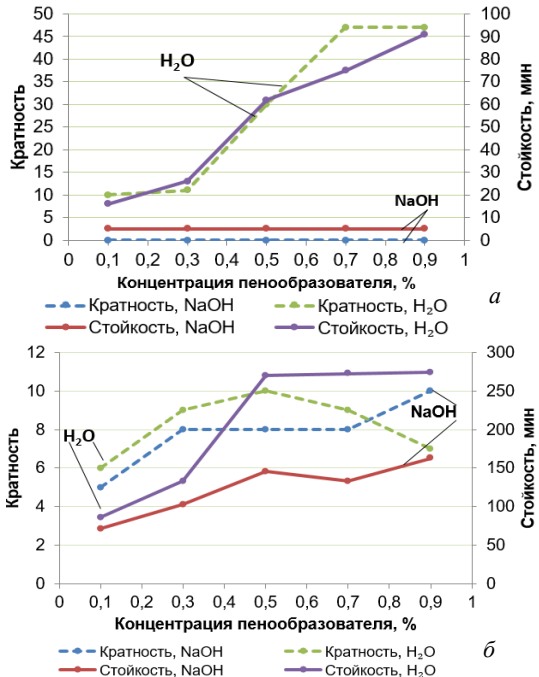


Рис. 16 – Зависимость стойкости и кратности пены от типа и концентрации пенообразователя, а также щелочности рабочей среды: а – Морпен; б – Biofoam

нейтральной среде (путем смешения пенообразователя и воды), приготовление щелочного раствора для вяжущего (путем смешения щелочи и воды до полного растворения твердого компонента), активация алюмосиликатного сырья (в том числе с минеральным модификатором, в случае модифицированных составов) щелочным раствором и последующее введение пены. Данный способ обеспечивает наиболее эффективное распределение компонентов в объеме смеси, а также формирование стабильной ячеистой структуры.

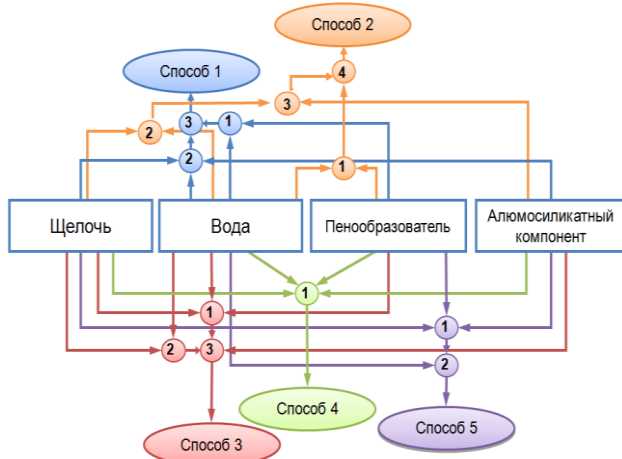
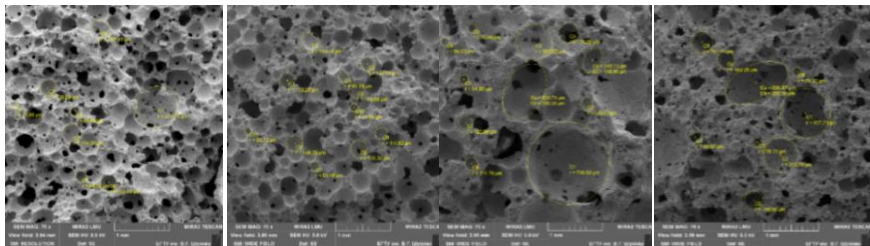


Рис. 17 – Способы получения геополимерной пенобетонной смеси

Микроструктурный анализ показал положительное влияние портландцемента, каолина и, в меньшей степени, метакаолина, как компонентов, стабилизирующих пенобетонную массу и способствующих формированию равномерной и малodefектной поровой структуры (рис. 18) геополимерного пенобетона.

В случае с портландцементом это обусловлено параллельным протеканием двух процессов: гидратационного и полимеризационного, с формированием в результате этого C-S-H-геля и аморфной щелочеалюмосиликатной субстанции. Дисперсные частицы каолина и метакаолина, имея слоистую структуру, 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 в результате позволяет стабилизировать поровую структуру сырья.



портландцементом

каолином

метакаолином

немодифицированное

Рис. 18 – Микроструктура пенобетона на основе модифицированного зольного ГПВ

Таблица 4 – Свойства геополимерного пенобетона в зависимости от состава

№ п/п	Компонентный состав геополимерного пенобетона, %				Характеристики геополимерного пенобетона									
	Алюмосиликатный компонент	Минеральный модификатор			NaOH	Вода	Пенообразователь (Biofoam)	Средняя плотность, кг/м³	Марка по плотности*	Предел прочности при сжатии, МПа	Класс по прочности*	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	Усадка при высыхании, мм/м	Расчетная пористость, %
		Портландцемент	Каолин	Метаксаолин										
На основе золы-уноса Новотроицкой ТЭС														
1	53,6	–	–	–	38,2	0,16	728	D800	3,08	B2	0,112	2,2	53,0	
2	37,5	4,2	–	–	50,0	0,17	629	D700	4,37	B3	0,164	1,2	51,3	
4	34,0	–	3,8	–	53,9	0,17	583	D600	3,60	B2,5	0,110	1,5	66,6	
5	27,8	–	–	3,1	61,0	0,18	510	D600	2,44	B1,5	0,104	1,8	62,2	
На основе перлита Мухом.-Талинского месторождения														
1	58,9	–	–	–	35,3	0,17	660	D700	2,83	B2	0,109	2,0	64,0	
2	44,5	4,9	–	–	5,4	0,17	599	D600	3,34	B2,5	0,132	1,3	59,4	
3	43,6	–	4,8	–		0,16	503	D500	2,57	B2	0,101	1,9	62,8	
*Согласно ГОСТ 25485-2014 для конструктивно-теплоизоляционных бетонов							–	D500–D900	–	≥B1	0,12–0,18	≤3	–	

Сравнительный анализ ячеистых структур 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 активности формирования и морфологических особенностей новообразующихся фаз.

С учетом характеристик алюмосиликатного сырья, минеральных модификаторов, особенностей поведения пенообразователей в высокощелочной среде и выбора рационального способа введения компонентов, разработаны составы пенобетона на основе немодифицированных и модифицированных ГПВ с марками по плотности D500–D800, с соответствующими классами по прочности В1,5–В3 и коэффициентами теплопроводности 0,101–0,164 Вт/м·°С, усадкой при высыхании – менее 3 мм/м (табл. 4).

Модернизация технологических линий по выпуску камней стеновых и пенобетона заключается во введении технологической стадии приготовления щелочного раствора, а также зоны термической обработки вместо ТВО.

Для внедрения в производственный процесс предложенных технологических принципов синтеза ГПВ на основе алюмосиликатов различной структуры и производства геополимерных плотных и ячеистых материалов с конкурентоспособными эксплуатационными характеристиками, разработаны соответствующие нормативные документы (технологические регламенты, стандарты организации, рекомендации).

Опытно-промышленная апробация предложенных научно-обоснованных технологических решений осуществлялась на базе ООО «Композит» (производство камней стеновых) и ООО «Экостройматериалы» (пенобетонных блоков).

Технико-экономическая эффективность предложенных составов бетонных изделий различной структуры с использованием разработанных ГПВ обеспечивается использованием доступного сырья, позволяющего заменить дорогостоящий портландцементный аналог; получением материалов с конкурентными технико-эксплуатационными характеристиками при пониженных энергозатратах производственного процесса; а также возможностью расширения сырьевой базы для производства строительных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Расширены и дополнены теоретические представления о принципах управления структуро- и фазообразованием в системе « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ » при получении геополимерных вяжущих атермального синтеза. Предложена феноменологическая модель, описывающая принципы формирования структурно-фазовых вариаций щелочеолюмосиликатного 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 « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ », заключающиеся в щелочной активации природного и техногенного низкокальциевого алюмосиликатного сырья с учетом совокупности его генетически обусловленных фазово-размерных характеристик: соотношения основных оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ ».

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

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее производство пенобетона на основе ГПВ, полученного из алюмосиликатов кислого состава техногенного (золе-уноса) и природного (перлит) происхождения, в том числе, с использованием минеральных модифицирующих добавок (портландцемент / каолин / метаксаолин). 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 геополлимерной пенобетонной смеси. Минеральная добавка (портландцемент / каолин / метаксаолин), 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 метаксаолина, имея слоистую структуру и высокую удельную поверхность и, как следствие, сорбционную емкость, осаждаются 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 геополлимерном 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/м³, марками по прочности М75–М600, марками по морозостойкости F25–F50 и коэффициентами теплопроводности 0,19–0,69 Вт/м·°C; скрытокристаллической структуры (на примере перлита) и на заполнителях различной природы (кварцевый песок и отсев дробления перлита) с показателями средней плотности 2150–2300 кг/м³, марками по прочности М50–М300, марками по морозостойкости F25–F100 и коэффициентами теплопроводности 0,71–0,33 Вт/м·°C.

- пенобетон с прочностью на сжатие 2,44–4,37 МПа, средней плотностью 490–730 кг/м³, коэффициентом теплопроводности 0,101–0,164 Вт/м·°C, усадкой при высыхании не более 3 мм/м, удовлетворяющий требованиям нормативных документов для конструкционно-теплоизоляционных изделий: маркам по плотности D500–D800, классам по прочности B1,5–B3.

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 аtermального 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В отечественных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ²

1. ***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 (ИФ – 0,532) **K1**

2. ***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> (ИФ – 0,788) **K1, CA(pt), УБС 3**

3. ***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 (ИФ – 0,467) **K2**

4. ***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 (ИФ – 0,467) **K2**

5. ***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 (ИФ – 0,385) **K2**

6. ***Кожухова, Н.И.*** Модификация низкоактивного алюмосиликатного

² С учетом индексирования в международных базах данных, категорирования (приравнивание согласно рекомендации Президиума ВАК № 30/1-разн. от 24.11.2023), уровня белого списка (УБС)

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 (ИФ – 0,524) **K2**

7. **Кожухова, Н.И.** Методика оценки реакционной способности алюмосиликатов кислого состава с нанокристаллической структурой / Н. И. Кожухова, В. В. Строкова, Р. В. Чижев, М. И. Кожухова // Строительные материалы и изделия. – 2019. – Т. 2. – № 3. – С. 5–11. (ИФ – 2,269) **K1, СА(pt), УБС 4**

8. **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. (ИФ – 0,329) **K1 СА(pt), GeoRef**

9. **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 (ИФ – 0,484) **K2**

10. **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 (ИФ – 0,484) **K2**

11. **Шеховцова, Ю.** Экспресс-метод определения компрессионных характеристик геополимеров на основе зол-уноса кислого состава / Ю. Шеховцова, И.В. Жерновский, **Н.И. Кожухова**, М. Ковтун, Э. Керсли, И.В. Жерновская // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 8. – С. 28–35. DOI: 10.12737/article_5b6d58466ede22.04375827 (ИФ – 0,484) **K2**

12. **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 **K1, СА(pt), УБС 4**

13. **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 (ИФ – 0,937) **K1, СА(pt), УБС 3**

14. **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. (ИФ – 0,937) **K1, УБС 3**

15. **Чижев, Р.В.** Алюмосиликатные бесклнкерные вяжущие и области их использования / Р.В. Чижев, **Н.И. Кожухова**, В.В. Строкова, И.В. Жерновский // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 4. – С. 6–10 (ИФ – 0,699) **K2**

16. **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 (ИФ – 0,862) **K1, CA(pt), УБС 3**

17. **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. – С. 85–88 (ИФ – 0,812) **K1, CA(pt), УБС 3**

18. **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. (ИФ – 0,812) **K1, CA(pt), УБС 3**

19. **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. (ИФ – 0,543) **K2**

20. **Войтович, Е.В.** Концепция контроля качества алюмосиликатных вяжущих негидратационного твердения / Е.В. Войтович, **Н.И. Кожухова**, И.В. Жерновский, А.В. Череватова, Д.Д. Нецвет // Строительные материалы. – 2013. – № 11. – С. 53–55. (ИФ – 0,529) **K1, CA(pt), УБС 3**

21. **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. (ИФ – 0,398) **K1, CA(pt), УБС 3**

В зарубежных рецензируемых изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, приравненных к K1–K2

22. **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 Composites Science. – 2024. – Vol. 8. – 211. <https://doi.org/10.3390/jcs8060211> (**Scopus – Q1, WoS (2024)**), **УБС 2, K1**

23. **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. (**Scopus – Q1, WoS (2022)**), **УБС 1, K1**

24. **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. 1017. – P. 41–50. (**Scopus – Q3 (2021)**), **K2**

25. **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 (**Scopus**, **WoS** – **Q2 (2020)**) **УБС 1, K1**

26. **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 (**Scopus** – **Q3**, **WoS (2019)**), **K2**

27. **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 (**Scopus** – **Q1**, **WoS** – **Q1 (2018)**) **УБС 1, K1**

28. **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 (**Scopus** – **Q3 (2016)**), **K2**

29. **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 (**Scopus** – **Q3 (2016)**), **K2**

30. **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 (**Scopus** – **Q3 (2016)**), **K2**

31. **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 // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2016. – Vol. 11. – №. 20. – P. 12275–12281. (**Scopus** – **Q3 (2016)**), **K2**

32. **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). DOI: 10.1557/opl.2014.760 (**Scopus** – **Q2 (2014)**) **УБС 1, K1**

33. **Kozhukhova, N.I.** The utilization efficiency of natural aluminosilicates 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 (**Scopus** – **Q3 (2014)**), **K2**

Объекты интеллектуальной собственности

34. Пат.2795804 Российская Федерация МПК C04B 38/10, C04B 28/24, C04B 111/20. Сырьевая смесь для геополимерного пенобетона и способ ее получения / Н. И. Кожухова, Н. И. Алфимова, В. В. Строкова, А.И. Мануйлова, Ю. Н. Огурцова; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова – № 2022125660. Заявл. 30.09.2022. Оpubл. 11.05.2023. – Бюл. № 14. – 7 с.

35. Пат. 2795802 Российская Федерация МПК C04B 38/10, C04B 28/24, C04B 111/20. Сырьевая смесь для геополимерного пенобетона и способ ее получения / Н. И. Кожухова, В. В. Строкова, Н. И. Алфимова, А. И. Коломыцева; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова – № 2022125657. Заявл. 30.09.2022. Опубл. 11.05.2023. – Бюл. № 14. – 7 с.

Монографии

36. **Кожухова, Н.И.** Технология геополимерных вяжущих на основе зол-уноса для ячеистых бетонов: монография / Н.И. Кожухова, В.В. Строкова, Д.Н. Данакин. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. – 163 с.

37. **Кожухова, Н.И.** Геополимерное вяжущее и мелкозернистый бетон на основе перлита: монография / Н.И. Кожухова, В.В. Строкова, Р.В. Чижов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – 130 с.

38. **Кожухова, Н.И.** Геополимерное вяжущее и бетон на основе зол-уноса ТЭС. Монография / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский. – KG Dudweiler Landstr. 99, 661123 Saarbücken, Germany: Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co, 2015 – 183 с. ISBN 978-3-659-76898-9

*Соискатель выражает искреннюю благодарность и признательность канд. г.-м. наук, доценту **Жерновскому И.В.** за неоценимую помощь и поддержку в проведении научно-экспериментальных изысканий и выявлении некоторых научных положений, которые легли в основу данной диссертационной работы.*

КОЖУХОВА НАТАЛЬЯ ИВАНОВНА

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

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

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

Подписано в печать 19.03.2025
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 2,33. Тираж 120 экз. Заказ № 27

Отпечатано в БГТУ им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46