

**БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА**

На правах рукописи



ГЛАЗКОВ РОМАН АЛЕКСЕЕВИЧ

**ГИПСОСОДЕРЖАЩЕЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНОЕ ВЯЖУЩЕЕ И
МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

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

**Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Кожухова Н.И.**

Белгород 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	12
1.1 Ретроспектива получения вяжущих щелочной активации и композитов как равноценной замены цементным аналогам	12
1.2 Шлакощелочные вяжущие: сырьевая база, технология получения и эксплуатационные свойства	17
1.3 Виды гипсосодержащих компонентов различного происхождения, применяемые в сфере строительства.....	25
1.4 Шлакощелочные вяжущие и материалы, содержащие гипсосодержащие отходы: свойства и перспективы применения в строительной отрасли	28
1.5 Выводы	38
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ	39
2.1. Применяемые методы исследований	39
2.2 Характеристика сырьевых компонентов	44
2.3 Выводы	48
3 ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ КАК МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ	49
3.1 Предпосылки внедрения гипсосодержащих компонентов и металлургических шлаков различного происхождения в состав композитов строительной направленности	52
3.2 Физико-химические и структурно-минералогические характеристики применяемых гипсосодержащих компонентов и металлургических шлаков и цитрогипса	52
3.3 Микроструктурные и морфологические особенности твердофазного техногенного сырья.....	64

3.4 Оценка размолоспособности и дисперсно-гранулометрических параметров техногенных представителей твердофазного сырья.....	66
3.5 Выводы	71
4 ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ВЯЖУЩЕГО.....	73
4.1 Оценка реакционной способности металлургических шлаков и цитрогипса как компонентов шлакощелочного вяжущего.....	73
4.2 Взаимосвязь природы щелочного активирующего агента с ключевыми эксплуатационными характеристиками гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего	82
4.3 Влияние компонентного состава и технологических параметров синтеза на эксплуатационные свойства гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего	89
4.4 Реотехнологические характеристики гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с разным компонентным составом	111
4.5 Микроструктура и минерально-фазовый состав гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего	115
4.6 Выводы	120
5 ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ВЯЖУЩЕГО.....	122
5.1 Подбор оптимальных составов мелкозернистого бетона на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего	123
5.2 Оценка усадочных деформаций МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего	126
5.3 Технология производства камней стеновых из МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего	130
5.4 Технико-экономическое обоснование эффективности	

производства МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего	133
5.5 Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования.....	138
5.6 Выводы	139
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	162
Приложение А. Протокол о намерениях.....	163
Приложение Б. Акт выпуска опытной партии вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего и камней стеновых на его основе..	164
Приложение В. Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-092-2025 «Вяжущее шлакощелочное гипсосодержащее. Технические условия».....	165
Приложение Г. Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-096-2025 «Камни стеновые из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего. Технические условия»	166
Приложение Д. Титульный лист технологического регламента на производство вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего.....	167
Приложение Е. Титульный лист технологического регламента на производство камней стеновых из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего	168
Приложение Ж. Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс	169

ВВЕДЕНИЕ

Повышение долговечности щелочеактивированных материалов и расширение области и объёмов их применения, является одной из ключевых задач, отвечающей «Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года» (распоряжение Правительства РФ от 29.10.2021 г. № 3052-р) в части поиска и внедрения новых энергоэффективных материалов и снижения экологического прессинга от выделения диоксида углерода. Также особое значение, с учётом Стратегии инновационного развития строительной отрасли Российской Федерации до 2030 года, имеет поиск путей снижения или полного отказа от природного сырья для производства и расширения спектра альтернативных видов строительных материалов и композитов.

В связи с этим актуальной задачей является изучение возможности получения шлакощелочных вяжущих с использованием гипсосодержащих промышленных отходов и бетонных композитов на их основе, позволяющих повысить долю вовлечения промышленных отходов как альтернативного ценного минерального сырья в производство бесклинкерных щелочеактивированных вяжущих атермального синтеза, а также улучшить эксплуатационные характеристики конечного продукта строительного назначения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Гос. Задания на создание лабораторий под руководством молодых исследователей по научной теме: «Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов применения продуктов переработки» (FZWG-2024-0001), 2024–2026 гг.

Степень разработанности темы. Современный этап развития строительной науки характеризуется интенсивным изучением потенциала гипсосодержащих промышленных отходов в качестве вторичного минерального сырья. Научные исследования трансформировались от фундаментальных

изысканий к практической реализации технологий, демонстрируя переход к парадигме экономики замкнутого цикла в строительной отрасли.

Одним из перспективных направлений утилизации данных отходов признано их вовлечение в состав щелочеактивированных вяжущих систем. Формируемые композиционные материалы сочетают высокие эксплуатационные характеристики с решением глобальных эколого-экономических задач.

Теоретической основой настоящего исследования послужили труды отечественных и зарубежных учёных, заложивших научные основы щелочной активации алюмосиликатов и применения техногенных гипсосодержащих ресурсов. Однако, ранее проведенные исследования посвящены изучению особенностей модифицирования шлакощелочных вяжущих природного гипса и фосфогипса, в связи с чем неизученными остаются принципы влияния на процессы структурообразования в рассматриваемой вяжущей системе других альтернативных гипсосодержащих компонентов, в частности, цитрогипса.

Цель и задачи работы. Разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего и мелкозернистого бетона на его основе.

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

- изучение вариативности генетически обусловленных характеристик металлургических шлаков и ее влияние на основные эксплуатационные свойства шлакощелочного вяжущего;
- изучение влияния компонентного состава и рецептурно-технологических параметров синтеза (вид и концентрация щелочного активатора; доля цитрогипса; термовлажностные условия твердения вяжущего) на физико-механические характеристики гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего (ГШЩВ);
- установление закономерностей фазо- и структурообразования ГШЩВ в зависимости от компонентного состава;
- разработка составов и технологических принципов производства ГШЩВ и мелкозернистого бетона на его основе;
- разработка комплекта нормативно-технической документации для

практического внедрения фундаментальных и прикладных исследований. Опытно-промышленная апробация.

Научная новизна работы. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с использованием цитрогипса и мелкозернистого бетона на его основе, заключающееся в совместной щелочной активации алюмосиликатного и гипсосодержащего компонентов с учетом совокупности генетических характеристик сырья: химического, фазово-минерального и гранулометрического составов, морфологических и физико-механических свойств металлургических шлаков и цитрогипса, их реакционной способности в условиях высокощелочной среды, природы щелочного активатора; а также в учете термовлажностных условий твердения вяжущей системы.

Установлен характер влияния цитрогипса при модифицировании шлакощелочного вяжущего на его структурообразование. Цитрогипс в составе шлакощелочной вяжущей системы в процессе взаимодействия с щелочным активатором выступает «поставщиком» SO_4^{2-} -анионов и Ca^{2+} -катионов, способствуя тем самым формированию дополнительных структурообразующих продуктов реакции: этtringита, тоберморита, C-S-H и C-A-S-H фаз. Щелочные активаторы проранжированы по степени увеличения эффективности их использования в составе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Установлены закономерности влияния рецептурных факторов, а именно, количества и соотношения компонентов в гипсосодержащем шлакощелочном вяжущем (доменного гранулированного шлака, щелочного активатора, цитрогипса) и мелкого заполнителя (кварцевого песка) на физико-механические характеристики вяжущего и мелкозернистого бетона, позволяющие провести многокритериальную оптимизацию и установить рациональные границы варьирования рецептурно-технологических факторов, дополняющие систему структурной методологии строительного материаловедения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены закономерности влияния природы щелочного активатора на технологические параметры эффективных условий термовлажностной обработки и, как следствие, процесса твердения и формирования эксплуатационных характеристик конечных гипсосодержащих шлакощелочных композитов, расширяющие представления о направленном структуро- и фазообразовании в вяжущих системах щелочной активации.

Установлен эффект совместного действия щелочного активирующего агента и цитрогипса на динамику структурообразования и твердения шлакощелочного вяжущего, который проявляется в сокращении сроков начала и конца схватывания вяжущей системы.

Экспериментально доказана возможность синтеза ГШЩВ в разных термовлажностных условиях (н.у. и ТВО) с пределом прочности при сжатии 2,3–74,5 МПа; при изгибе 0,7–10,2 МПа; средней плотностью 1971–2384 кг/м³.

Дополнены теоретические представления о влиянии цитрогипса на характер и динамику усадочных деформаций в процессе твердения МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего. Введение цитрогипса в своей оптимальной дозировке способствует снижению усадочных деформаций МЗБ до 10 раз в зависимости от природы щелочного активатора.

Разработаны составы мелкозернистого бетона на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с показателями средней плотности 2000–2150 кг/м³, классами прочности на сжатие В10–В30, марками по морозостойкости F15–F50.

Предложена технология производства камней стеновых на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с учетом генетических характеристик применяемых твердофазных сырьевых компонентов – доменного гранулированного шлака и цитрогипса, и используемых щелочных активаторов; эффективных технологических условий синтеза системы «доменный гранулированный шлак – цитрогипс – щелочной компонент», внедрение которой не требует существенного изменения в действующих производственных линиях по изготовлению мелкозернистого бетона и изделий на основе ПЦ.

Методология и методы исследования. Методологическая основа синтеза ГШЩВ и мелкозернистого бетона реализована посредством системного анализа взаимосвязи между генетическими характеристиками исходного сырья, формируемой структурой и эксплуатационными параметрами конечного композита. Экспериментальные исследования физико-механических характеристик сырьевых компонентов, вяжущего и мелкозернистого бетона выполнены в соответствии с нормативными методиками с применением аттестованного оборудования ЦКП «Центр высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова».

Комплексная оценка фазового и химического состава, микроструктуры и морфологии исследуемых материалов проведена с использованием сканирующей электронной микроскопии, РФА-анализа (рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов), лазерной гранулометрии, а также реологических моделей и закономерностей структурообразования.

Положения, выносимые на защиту:

- экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение ГШЩВ с использованием цитрогипса и мелкозернистого бетона на его основе;
- характер влияния цитрогипса при модифицировании шлакощелочного вяжущего на его структурообразование;
- закономерности влияния рецептурных факторов на физико-механические характеристики ГШЩВ и мелкозернистого бетона;
- особенности влияния цитрогипса на характер и динамику усадочных деформаций МЗБ на основе ГШЩВ;
- составы, свойства и технологические параметры синтеза ГШЩВ и мелкозернистого бетона;
- технология производства камней стеновых на основе разработанных составов гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего. Результаты апробации.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных аналитических методов на

сертифицированном метрологическом оборудовании, их корректной интерпретацией в рамках применения теоретических моделей и их экспериментальной верификацией. Эмпирические данные и теоретические положения согласуются с фундаментальными закономерностями материаловедения и подтверждены сопоставимостью с результатами независимых исследований, представленных в научной литературе.

Апробация результатов работы. Результаты работы представлялись на международных и всероссийских научно-технических конференциях, в Пензе (2023), Ярославле (2023), Архангельске (2025), Белгороде (2023, 2025), Москве (2023–2025), Томске (2023), Кемерово (2024), Омске (2023, 2024), Старом Осколе (2024, 2025), Саранске (2025), Белебее (Республика Башкортостан, 2025).

Внедрение результатов исследований. Подписан протокол о намерениях создания технологического комплекса по производству гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих с ООО «ФИНТ»; осуществлена промышленная апробация основных результатов работы на предприятии ООО «ФИНТ» (г. Белгород). На полупромышленной установке получено ГШЩВ, выпущена партия камней стеновых на его основе.

Для внедрения результатов диссертационного исследования разработаны нормативные документы: стандарт организации СТО 02066339-092-2025 на вяжущее шлакощелочное гипсосодержащее; стандарт организации СТО 02066339-096-2025 на камни стеновые из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего; технологические регламенты на производство вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего; камней стеновых из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего.

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленной апробации используются в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 – «Строительство» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров по направлениям 08.04.01 – «Строительство», 28.04.03 – «Наноматериалы».

Публикации. Основные положения работы изложены в 16 публикациях, в

том числе: 3 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 2 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science (Q1 по Scopus). Получено 2 ноу-хау.

Личный вклад автора. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения цитрогипса – отхода от производства лимонной кислоты, для синтеза ГШЩВ и мелкозернистого бетона на его основе. Выполнен цикл экспериментальных изысканий: от планирования эксперимента до анализа результатов; сформулированы выводы и практические рекомендации по внедрению научно-обоснованных технологических решений, подтверждённые их опытно-промышленной апробацией.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста, включающего 31 таблицу, 38 рисунков, список литературы из 156 источников, 7 приложений.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1. Ретроспектива получения вяжущих щелочной активации и композитов как равноценной замены цементным аналогам

В настоящее время известен довольно широкий спектр вяжущих систем и материалов строительного назначения, отличающихся высокой эффективностью в использовании и нашедших свою нишу практического применения. Как правило, значительную долю среди них занимают системы многокомпонентного состава или композиционные вяжущие/материалы [1–3].

Важно отметить, что эффективность современных материалов, как правило, обусловлена не только их основными эксплуатационными характеристиками. При этом, не менее значимыми являются экологическая и экономическая составляющие как технологии их производства, так и дальнейшего практического применения [4–6].

До недавнего времени в классическом представлении было принято считать, что высокое качество и эффективность получаемых вяжущих материалов и композитов в значительной степени определяет применение только высокопробного природного сырья. Однако, в отчетах большого объема научных исследований [7–11] был экспериментально доказан и обоснован высокий потенциал использования различных видов побочного/вторичного сырья и отходов промышленности при производстве материалов и композитов различной функциональной направленности. Зачастую, невостребованные некондиционные компоненты и промышленные отходы обладают весьма ценными характеристиками, не только конкурирующими с природными представителями, но и превышающими их по показателям качества. Кроме того, актуальность использования вторичного сырья набирает все бóльшие масштабы в силу трех основных тенденций в строительстве мирового уровня:

– снижение экологического давления на окружающую среду за счет поиска путей рециклинга и повторного использования крупнотоннажных промышленных отходов, не только занимающих полезные территории, но и загрязняющих биосферу;

– удешевление производственного процесса и, как следствие, конечного продукта за счет использования более доступного и бюджетного сырья в виде отходов промышленности или побочных продуктов;

– снижение потребления в колоссальных масштабах невозобновляемых видов, а, зачастую, и весьма ограниченных в объемах, ценнейших природных компонентов (рисунок 1.1).

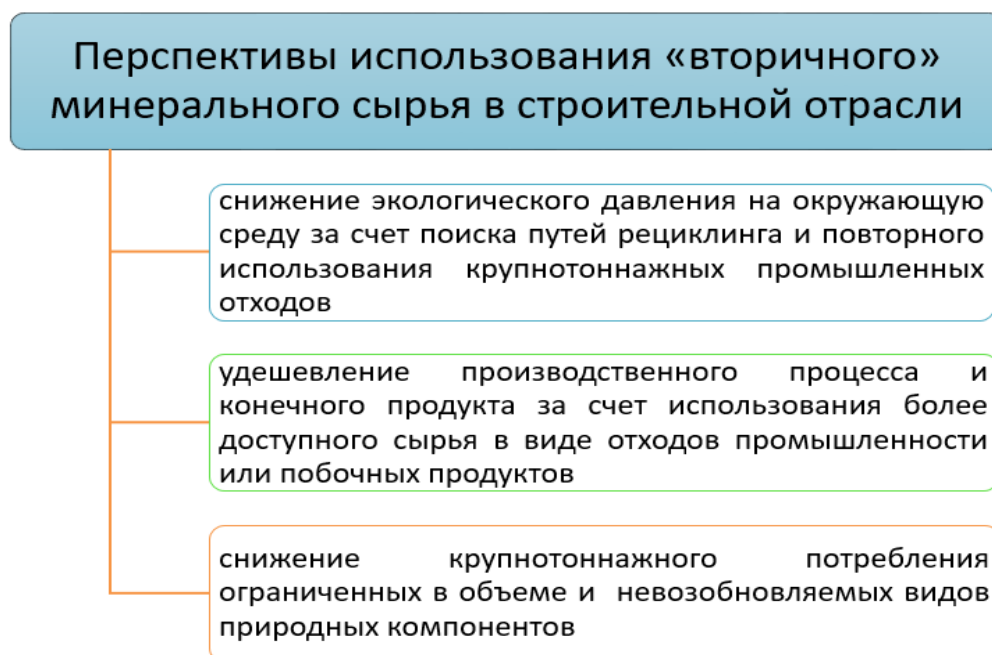


Рисунок 1.1 – Перспективы использования «вторичного» сырья в строительной отрасли

Принято считать, что использование эффективных многокомпонентных вяжущих является основой для создания высококачественных полифункциональных строительных материалов, ориентированных на широкий спектр областей применения. Как правило, к подобным материалам предъявляются такие базовые требования как: наличие оптимальной структуры, возможность обеспечения заранее заданных необходимых свойств и их улучшение, а также формирование новых, зачастую, уникальных характеристик.

В настоящее время наблюдается весьма ощутимый объем научно-исследовательских изысканий, которые выступают неопровержимым

доказательством непрерывно увеличивающегося внимания к синтезу вяжущих щелочной активации и композитов на их основе [12–17].

Кожуховой Н.И. предложена актуализированная классификация «Химически активированные минеральные вяжущие» применяемая, преимущественно, в строительной отрасли, где преобладающую долю занимают разработанные и имеющие на сегодняшний день практическое применение именно вяжущие щелочной активации [18].

Вяжущие щелочной активации, как разновидность материалов строительного назначения, интересна ученым-материаловедам и, особенно, строительным предприятиям благодаря тому, что данная группа вяжущих позволяет эффективно использовать в своем составе различного рода техногенные сырьевые компоненты: отходы и побочные продукты металлургической, топливной, химической и горнодобывающей отраслей – в виде топливных зол и шлаков [19–23] металлургических шлаков [24, 25], горных и вскрышных пород [26, 27] и др.

Вяжущие щелочной активации как отдельная разновидность вяжущих систем разработаны и применяются на практике сравнительно недавно. Первые попытки активации гидравлически инертных твердофазных компонентов щелочами и солями щелочных металлов упомянуты в работе Pudron A.O. в начале 40-х гг. прошлого столетия [28] Ученым было впервые изучено влияние совместного использования алюмосиликатных материалов посредством их активации в среде щелочного компонента.

Практически одновременно с Pudron A.O. в работах французского ученого Feret R. [29] было предложено использование металлургических шлаков в качестве гидравлически активных компонентов.

В начале 50-х гг. XX века советской научной школой во главе с Глуховским В.Д. был предложен целый перечень алюмосиликатных компонентов природного и техногенного происхождения, которые в сочетании с щелочными активирующими компонентами способны образовывать системы, обладающие вяжущими характеристиками, а также консолидированные композиты на их

основе. Получаемые таким образом материалы, в полной мере могут конкурировать с аналогами на основе традиционного портландцемента [30, 31].

Так, вышеупомянутым ученым в работе [32] предложено получение грунтоцементов или грунтосиликатов на основе природных алюмосиликатов, как правило, в виде глинистых пород.

Также авторами Руновой Р.Ф. и Глуховским В.Д. в исследованиях, представленных в [33], установлено, что алюмосиликатные минералы и породы с метастабильной скрытокристаллической или аморфной структурой способны формировать прочный водостойкий материал, в момент сближения частиц при их уплотнении. В результате имеет место контактное твердение.

Среди современных последователей Глуховского В.Д. в его научных направлениях следует отметить Кривенко П.А., в настоящее время активно занимающегося вопросами активации шлаковых отходов, повышения их эффективности и расширения потенциальных областей практического применения [34–36].

В 1970-х гг. французский ученый-химик Дж. Давидович выделил одну из разновидностей щелочеактивированных вяжущих систем, синтезируемых на основе низкокальциевого (гидравлически инертного) алюмосиликатного сырья и дал им название «геополимеры» [37, 38].

Современными отечественными последователями геополимерного направления в научной сфере следует отметить научную школу Калашникова В.И. [39, 40], Калинкина А.М. [41, 42] и ученых БГТУ им. В.Г. Шухова [43–45].

Таким образом, в последние несколько десятилетий вяжущие системы щелочной активации (шлакощелочные цементы, грунтоцементы, геополимеры и материалы на их основе) стали потенциальной эффективной альтернативой традиционному портландцементу и цементобетону во многих областях применения в строительстве.

Повышенный интерес к этому классу неорганических материалов, как правило, связан с его экологичностью и экономичностью (рисунок 1.2), а именно, применением «зеленой технологии» производства, в основу которой положено

снижение выбросов в атмосферу CO_2 и выделения иных загрязняющих продуктов на стадии производственного процесса. Кроме этого вяжущие и материалы щелочной активации раскрывают возможность применения широкой сырьевой базы, преимущественно состоящую из некондиционного сырья, побочных продуктов и отходов промышленности. В данном случае имеет место частичная и даже полная замена дорогостоящего природного сырья на более дешевые и доступные альтернативные сырьевые материалы.



Рисунок 1.2 – Преимущества использования материалов щелочной активации в строительной отрасли

Еще одним положительным аспектом практического внедрения этого типа вяжущих важно выделить внедрение безотходных и менее энергоемких производственных технологий по сравнению технологией производства для портландцемента, за счет использования низкоэнергоёмкого сырья.

При этом, не смотря на доступность и низкую стоимость, применяемые техногенные сырьевые компоненты характеризуются высоким энергетическим потенциалом, в результате чего получаемые на их основе композиты

характеризуются эксплуатационными свойствами, сопоставимыми с традиционными цементными аналогами, а по некоторым параметрам даже превосходят цементные системы.

1.2. Шлакощелочные вяжущие: сырьевая база, технология получения и эксплуатационные свойства

Как уже было отмечено в главе 1.1, среди ключевых преимуществ применения вяжущих и материалов щелочной активации является наличие широкой сырьевой базы среди алюмосиликатных компонентов, где преобладающую долю занимают различного рода техногенные продукты. При этом, наиболее распространенными видами техногенного алюмосиликата следует отметить шлаки топливной промышленности – в меньшей степени и металлургической промышленности – в большей степени. Доказательством этой тенденции служит значительный объем исследований, посвященных системам щелочной активации, где в качестве алюмосиликатной матрицы выступают именно шлаковые компоненты.

Шлакощелочные вяжущие, согласно ранее упомянутой классификации, предложенной Кожуховой Н.И [18], представляют собой отдельную подгруппу в составе более общей группы «вяжущие щелочной активации», которая характеризуется своим индивидуальным комплексом технологических параметров, подобранных на основании требований к свойствам сырья, щелочного активатора, условиям приготовления и твердения, обеспечивающих формирование наиболее эффективной структуры и свойств конечного шлакощелочного композита (рисунок 1.3).

Согласно приведенной схеме (рисунок 1.3), а также с учетом существующих классических представлений, сформированных основоположниками направления систем щелочной активации [30, 46], *шлакощелочное вяжущее (цемент)* – это бесклинкерное вяжущее гидратационного типа твердения, синтезируемое в результате активации металлургических шлаков в тонкодисперсном состоянии растворами соединений (щелочей и их солей) щелочных (Li, Na, K) и щелочно-

земельных (Ca, Mg, Ba) металлов путем затворения алюмосиликатной составляющей водным раствором щелочи (либо совместным перемешиванием/помолом сухих компонентов с последующим затворением водой), процессы структурообразования и последующей консолидации которого могут протекать как в водонасыщенной /водной (т.е. в условиях 95–100 % влажности), так и в воздушной средах.

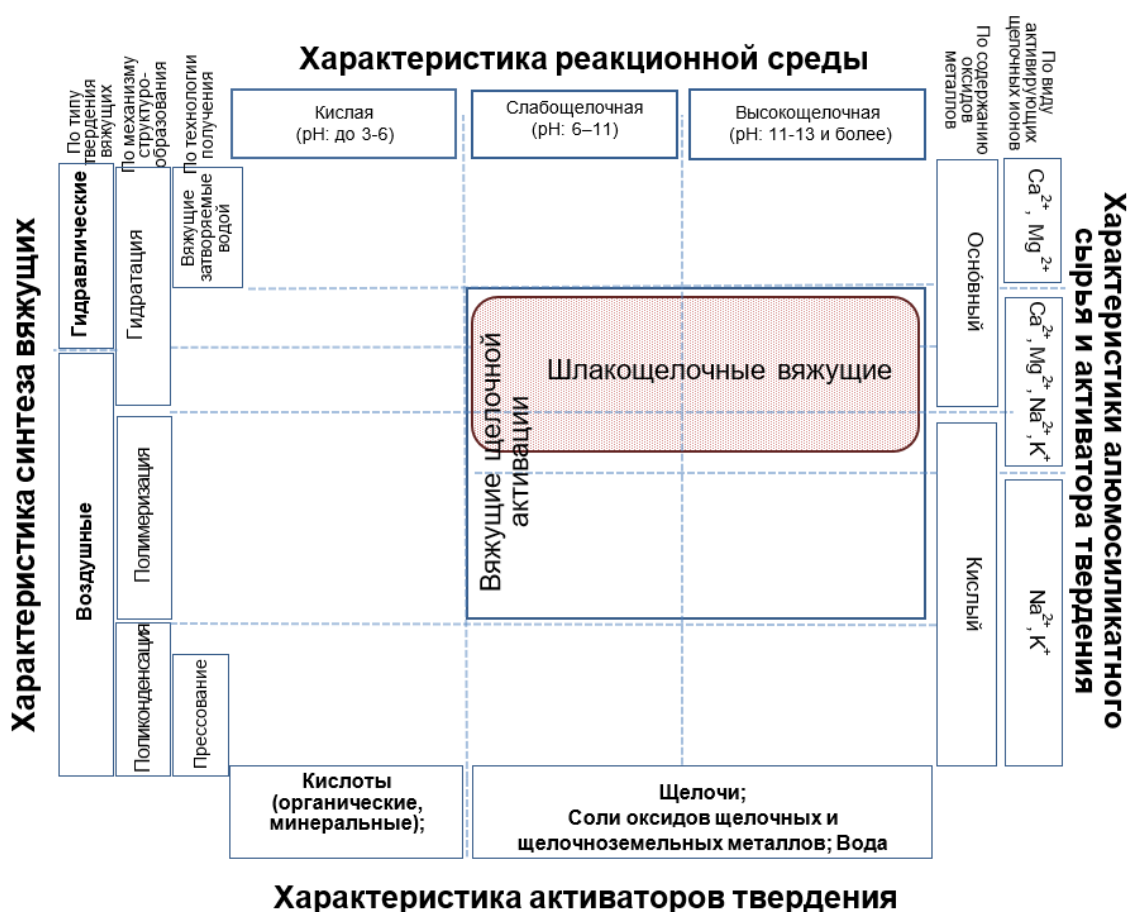


Рисунок 1.3 – Схематическое расположение подгруппы «шлакощелочные вяжущие» в проекции классификации «химически активированные минеральные вяжущие» согласно [18]

С точки зрения химического состава, шлакощелочные вяжущие, согласно классификации П.В. Кривенко [47], следует относить к системам типа $Me_2O-MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$.

С точки зрения формирования структуры и фазообразования, структурообразующие процессы щелочеактивированного шлака, как правило,

реализуются по гидратационному механизму (рисунок 1.3) в результате разрыва связей и дальнейшего растворения трёхмерной структуры шлакового стекла. В процессе растворения, составляющие шлакового структурного каркаса: кремне- и алюмоокислородные тетраэдры (SiO_4 и AlO_4) и октаэдры (AlO_6), подвергаются высокощелочному воздействию гидроксильных ОН-групп, что инициирует процесс активного структурообразования в формирующейся промежуточной шлакощелочной субстанции. Однако, недостаточное количество гидроксильных ионов в составе шлака как источников повышения рН среды, является основной причиной введения дополнительных источников гидроксильных ионов или иных элементов, ответственных за формирование щелочной среды, таких как катионы щелочных (Na, K, Li) и щелочноземельных (Ca, Mg, Ba) металлов.

Согласно исследованиям, проведённым Wang S.D. [48] и Khobotova E.B [49], наиболее распространёнными продуктами фазообразования в системе «металлургический шлак – щелочной активатор» следует отметить следующие: гидросиликаты кальция (или C-S-H фазы), гидроалюмосиликаты Ca/K/Na (или C-A-S-H, K-A-S-H, N-A-S-H фазы, соответственно), безводные алюмосиликаты Ca и Mg гидротальцит ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и кальцит (CaCO_3). В свою очередь, при сохранении щелочности реакционной среды на уровне $\text{pH} \approx 13,5$ и присутствии сульфатных (SO_4^{2-}) ионов в шлакощелочной системе могут формироваться кристаллы сульфоалюмината кальция [50]. Таким образом, совокупность структурно-химических особенностей шлака, природы и концентрации щелочного активатора, наличия дополнительных минеральных компонентов, а также компонентного состава вяжущей системы оказывает определяющее влияние на условия ее твердения, а также характер, морфологию и кристалличность формирующихся продуктов фазообразования.

Способность активировать металлургические шлаки путем добавления щелочей известна уже более 50 лет и используется уже более 30 лет [51].

Ниже приведены некоторые примеры живого интереса современных ученых-материаловедов к шлакощелочным вяжущим и одновременно проливающие свет

на разнообразие сырьевой базы (рисунок 1.4) и некоторые особенности их получения.

Разработка в 1980-х гг. финским ученым Forss В. [52] так называемых F-цементов, которые содержат тонкоизмельченный и хорошо гранулированный доменный гранулированный шлак совместно с щелочными активаторами и пластифицирующими добавками, применяемого для производства сборных железобетонных изделий, является одним из ярких примеров эффективности использования щелочной активации шлака. При этом, применение термической обработки в процессе F-цемента позволяет обеспечить данному материалу показатели прочности, на 20–30% превышающие аналогичные показатели портландцементного аналога.

В работе [49] изучена активация доменного шлака такими щелочными компонентами как щелочь NaOH и содовощелочной плав (Na_2CO_3 и NaOH). Полученные прочностные результаты исследуемых систем продемонстрировали значительно более высокую активирующую способность обоих щелочных компонентов по отношению к шлаку по сравнению с водой.

В работе [53] рассматривается вяжущая система, синтезированная на основе шлака – в качестве твердофазной матрицы, и силиката натрия (4–7 % по массе шлака) и смеси «NaOH + Na_2CO_3 » (8 % по массе шлака) – в качестве щелочного компонента. Полученные результаты продемонстрировали в 28-суточном возрасте более высокие прочностные характеристик вяжущих на основе метасиликата натрия (до 58 МПа) по сравнению с рассматриваемой смесью из щелочных компонентов (≈ 20 МПа).

Вяжущие системы на основе металлургических шлаков, активируемые щелочью, также известны своей термостойкостью и огнестойкостью. Большой объем исследований был посвящен изучению этих свойств, а также долговечности щелочеактивированных композитов в условиях эксплуатации при повышенных температурах [54–60].

Rashad А.М. и др. [56] исследовали возможность использования гранулированного доменного шлака с точки зрения альтернативы для частичной

или полной замены природного кварцевого песка в шлаковых щелочеактивированных системах. Результаты показали, что предел прочности на сжатие образцов щелочеактивированного раствора до и после термического обработки повышается с увеличением доли гранулированного доменного шлака вместо песка. Авторами в исследовании [57] также было установлено, что присутствие кварцевого песка улучшает обрабатываемость и прочность паст на основе щелочеактивированных зол-уноса.

Park S.M. и др. [58] проводили исследования с вяжущей системой «доменный гранулированный шлак – зола-уноса – щелочной активатор» в условиях воздействия высоких температур. Система демонстрировала увеличение прочностных показателей при температуре до 400 °С, что ассоциируется с образованием щелочеактивированного геля в условиях повышенных температур, который способствует снижению общей пористости системы. Дальнейшая кристаллизация геля при температуре выше 400 °С, вызывает обратный эффект – увеличение пористости и, как следствие, снижение компрессионной прочности.

В работе Lee N.K. и др. [59] также было исследовано поведение щелочеактивированного вяжущего с компонентным составом «зола-уноса – шлак» на трансформации в структуре в условиях воздействия повышенных температур. Количество кристаллической фазы, образовавшейся в системе при термическом воздействии до 800 °С, в значительной степени зависит от соотношения оксидов $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в сырьевых материалах: шлаке и золе-уноса. Структура золошлаковой пасты с более низким содержанием шлака при термическом воздействии до 800 °С стала более пористой.

Другое исследование, проведенное Rivera O.G. и др. [60], было сосредоточено на разработке термостойких материалов на основе щелочной активации шлака, золы-уноса и метакеолина по сравнению с портландцементными системами.



Рисунок 1.4 – Принципиальная схема компонентного состава шлакощелочных вяжущих

Результаты исследований продемонстрировали минимальное снижение в прочности и нарушении в структуре системы «шлак – зола-уноса – метакаолин – щелочной активатор» после воздействия температур до 650 °С.

Отдельное внимание при синтезе шлакощелочных вяжущих систем также следует уделять широкому разнообразию используемых щелочных активирующих агентов.

В исследовании Wu X. и др. [61] рассмотрена возможность активации доменного гранулированного шлака, где в качестве щелочных активаторов использовались гидроксид натрия, сульфат натрия и квасцы сульфат алюминия-калия. Полученные результаты продемонстрировали, что прочностные показатели полученных шлакощелочных вяжущих в возрасте 24 суток эквивалентны прочности портландцемента, а уже в 28 и 90 суточном возрасте шлакощелочные вяжущие обеспечивают более высокие прочностные характеристики по сравнению с ПЦ.

Так, согласно ряду исследований [62–65], наиболее эффективными реагентами для активации основного алюмосиликатного компонента в

щелочеактивированных системах и, в частности, металлургического шлака – в шлакощелочных вяжущих, принято считать гидроксид натрия NaOH и силикат натрия или жидкое стекло. Это связано с его способностью обеспечивать более высокие механические свойства, а также формировать развитие качественной микроструктуры. Однако, в работе [64] установлено, что силикат натрия имеет ряд весьма существенных недостатков, а именно, высокую энергоёмкость и наличие выбросов CO₂ в процессе его производства: синтез включает прокаливание карбоната натрия (Na₂CO₃) и кварцевого песка (SiO₂) при высоких температурах (около 1500 °C). В результате этого процесса происходит разложение Na₂CO₃, что сопровождается высвобождением двуокси углерода [66, 67]. Это, в совокупности, приводит к увеличению энергоёмкости процесса синтеза вяжущего и дополнительным загрязняющим выбросам двуокси углерода как побочного технологического продукта.

В связи с этим, существует большая потребность в поиске и применении альтернативных источников щелочных активаторов, менее энергоёмких и обеспечивающих более низкий уровень выбросов CO₂ в атмосферу по сравнению с распространёнными коммерческими аналогами, что позволит производить шлакощелочные вяжущие и материалы на их основе более конкурентоспособными и привлекательными для строительной отрасли.

Также в исследовании [68] было установлено, что органические вещества, такие как ацетат кальция и формиат кальция могут быть использованы в качестве активирующих компонентов для шлака. Однако, по сравнению ранее упомянутыми минеральными аналогами, они демонстрируют значительно меньшую эффективность, которая проявляется в более низких прочностных характеристиках, а также более продолжительных сроках твердения.

Полученные в исследованиях [69, 70] результаты, показали, что использование Na₂CO₃ в качестве щелочного активатора или введение его в качестве составляющего компонента в состав комплексного щелочного активатора положительно влияет на развитие механических характеристик щелочеактивированной вяжущей системы.

Так, Collins F. и др. [70] представили результаты, свидетельствующие о том, что при активации шлака смесью щелочных компонентов NaOH и Na_2CO_3 , у синтезированных щелочеактивированных обеспечивается ранняя прочность на сжатие, сопоставимая с показателями для портландцемента. Добавление щелочи NaOH и использование комплекса « $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ » также приводит к интенсификации химической реакции и, как следствие, более полной активации шлака на ранних сроках твердения. Однако, этот эффект на более поздних сроках твердения практически отсутствует.

В то же время, активация шлака смесью щелочных компонентов $\text{Na}_2\text{O} \cdot r\text{SiO}_2$ и Na_2CO_3 обеспечивает эффективные сроки схватывания (1–3 ч), а также показатели прочности на сжатие в пределах 35–65 МПа [71, 72].

Шлакощелочные вяжущие и материалы	
Область применения	Вид изделия
Промышленное строительство	Щелоче-, кислото- и термостойкие конструкции; Конструкции оросительных систем и гидротехнических сооружений
Гражданское строительство	Товарный бетон; Готовые изделия: плиты перекрытия, фундаментные и стеновые блоки
Дорожное строительство	Вяжущее для укрепления грунта; Дорожная одежда с монолитным и сборным покрытием; Вяжущее для зимнего бетонирования
Горное дело	Тампонажный раствор для нефтяных скважин

Рисунок 1.5 – Области применения шлакощелочных вяжущих и материалов

Yuan B. и др. [73] обнаружили, что именно Na_2CO_3 является определяющим компонентом при формировании конечных продуктов реакции и структуры камня шлакощелочной системы, в то время как $\text{Na}_2\text{O} \cdot r\text{SiO}_2$ отвечает за более высокие

значения по прочности на сжатие вяжущего, при использовании его в составе тройной системы активаторов, включающей NaOH, $\text{Na}_2\text{O} \cdot r\text{SiO}_2$ и Na_2CO_3 .

Благодаря столь разнообразной сырьевой базе, шлакощелочные вяжущие и материалы на их основе находят широкое практическое применение в различных отраслях промышленности (рисунок 1.5).

Однако, несмотря на представленный обзор исследований, посвященных шлакощелочным вяжущим, некоторые свойства, такие как сроки схватывания, прочность на сжатие, усадочные деформации, а также еще большое количество вопросов относительно сырьевых компонентов, процесса активации щелочью и влияния технологических факторов на процессы структурообразования и иные эксплуатационные характеристики шлакощелочных вяжущих систем на сегодняшний день остаются слабо изученными или неизученными вовсе.

1.3. Виды гипсосодержащих компонентов различного происхождения, применяемые в сфере строительства

Известно, что благодаря активному развитию индустриальных отраслей и постоянному расширению промышленных производственных мощностей наблюдается рост потребления природных ресурсов и, вместе с этим, увеличение объемов побочных (вторичных) продуктов и промышленных отходов, которые не всегда находят массовое использование в качестве сырьевых источников, зачастую складываются, провоцируя тем самым экономические проблемы предприятий, а также экологическое давление на биосферу близлежащих территорий.

Так, запасы природного гипса, как одного из популярных представителей природного сырья для стройиндустрии, весьма велики, что подтверждается многочисленными месторождениями по всему миру с ежегодной выработкой сырья, по состоянию на 2024 год, порядка 160 млн. т. [74]. При этом, использование гипсосодержащих отходов в качестве альтернативы природному аналогу в составе строительных материалов весьма актуально.

В значительной степени это вызвано тем, что среди колоссального объема промышленных отходов следует выделить гипсосодержащие компоненты,

практическое применение которых весьма ограничено, в том числе, и в строительной отрасли, в силу их слабой изученности [75]. Однако, исходные генетические особенности гипсосодержащих техногенных материалов, независимо от их происхождения, обладают высоким потенциалом их применения в качестве альтернативы природного гипсового аналога [76, 77] в различных минеральных системах строительного назначения.

Кроме того, учитывая наличие различных отходов с высоким содержанием гипса, также весьма актуально направление, ориентированное на поиск способов его практического применения в строительном материаловедении, которые также смогут удовлетворять трем основным концепциям строительства: техническая эффективность, экономичность и экологичность. (рисунок 1.6).

Согласно схеме, отраженной на рисунке 1.6, наиболее распространенными на сегодняшний день видами гипсосодержащих побочных продуктов могут быть выделены следующие представители:

Фосфогипс – это побочный продукт, образующийся в процессе производства ортофосфорной кислоты и фосфатных удобрений. Фосфогипс относится к одной из минеральных добавок, часто используемых в составе щелочеактивированных и, в частности, шлакощелочных материалов [78].

Десульфурированный гипс – это промышленный отход, образующийся в результате десульфурации дымовых газов, преимущественно на угольных электростанциях, металлургических заводах и в крупных промышленных котельных системах [79].

Данный побочный продукт находит широкий спектр применения в различных областях промышленности (см. рисунок 1.6).

Переработанный гипс – это гипс, полученный в результате сжигания твёрдых отходов широко используется в качестве сырья для производства гипсовых изделий, таких как гипсокартон и цемент, благодаря своей высокой чистоте и низкой стоимости [80].

Титановый гипс – это отход, образующийся при сернокислом способе производства диоксида титана. В большей степени находит применение при производстве гипсовых материалов с высокими эксплуатационными параметрами [81].

Вид отхода	Источник получения	Функционал применения
Фосфогипс	производство ортофосфорной кислоты и фосфатных удобрений	<ul style="list-style-type: none"> – составе цементного вяжущего для стабилизации грунта – в составе щелочеактивированных материалов для повышения термо/огнестойкости; в качестве ускорителя сроков схватывания
Цитрогипс	биохимическое производство лимонной кислоты	<ul style="list-style-type: none"> – гипсовые вяжущие, материалы и изделия на их основе – компонент шихты при производстве керамзитового гравия
Десульфурированный гипс	десульфурация дымовых газов от ТЭС, угольных электростанциях, металлургических заводов и промышленных котельных	<ul style="list-style-type: none"> – очистка воды – производство асфальта – замедлитель схватывания в бетоне и цементном растворе – добавка к почве – удобрение в сельском хозяйстве – структурная засыпка в насыпных дорожных конструкциях. – производство гипскартона – производство гипсовых вяжущих и материалов – очистка почвы, загрязненной тяжелыми металлами
Переработанный гипс	гипс, полученный в результате сжигания твёрдых отходов	<ul style="list-style-type: none"> – сырье для производства гипсовых изделий и цемента – в сельском хозяйстве в качестве добавки к почве – аналог природного гипса в составе портландцемента – частичная замена глины при в керамических блоках
Титановый гипс	отход, образующийся при сернокислом способе производства диоксида титана	<ul style="list-style-type: none"> – производство гипсовых материалов и изделий
Фторгипс (фторангидрит)	побочный продукт, производства плавиковой кислоты	<ul style="list-style-type: none"> – синтез одно- и многокомпонентных вяжущих
Борогипс	образуется как побочный продукт реакции борокальцита и серной кислоты в процессе производства борной кислоты	<ul style="list-style-type: none"> – сырье для получения композитов на основе силикатов; – качестве сырья для производства гипсовых вяжущих

Рисунок 1.6 – Разновидности гипсодержащих отходов и опыт их применения в строительной отрасли

Фторгипс (фторангидрит) – это побочный продукт, производства плавиковой кислоты. Данный вид отхода используется при синтезе одно- и многокомпонентных вяжущих в виде более доступного аналога природного ангидриту [82].

Борогипс – это побочный продукт производства борной кислоты [83]. Применяется, преимущественно, при производстве силикатных композитов и гипсовых вяжущих.

Таким образом, анализ областей применения существующих на сегодняшний день гипсодержащих отходов позволил установить, что значительная их доля

активно используется в строительной индустрии в качестве эффективной замены природному гипсу.

1.4. Шлакощелочные вяжущие и материалы, содержащие гипсосодержащие отходы: свойства и перспективы применения в строительной отрасли

Важно отметить, что наряду с очевидно существующими положительными аспектами шлакощелочные вяжущие и композиты на их основе также имеют свои отрицательные стороны, которые откладывают заметный отпечаток на интерес к их практическому использованию.

Так, среди ключевых недостатков, ограничивающих активное применение шлакощелочных систем, является отсутствие широко распространенного стандартизированного метода разработки смесей и материалов, а также необходимость использования щелочных активаторов (в отличие от классических портландцементных аналогов, где активирующим агентом выступает вода), которые, зачастую, отличаются своей, энергоемкостью, дороговизной и химической агрессивностью по отношению к окружающей среде [84, 85]. Также, среди недостатков в эксплуатационных характеристиках синтезируемых шлакощелочных вяжущих и материалов на их основе следует отметить: высокую усадку при твердении, плохую удобоукладываемость, формирование поверхностных высолов [53, 85] и т.д. Более того, некоторые технические проблемы, такие как необходимость отверждения при повышенной температуре и отсутствие достаточных данных о свойствах щелочеактивированных систем как в затвердевшем, так и в свежеприготовленном виде, также, играют важную роль в ограничении их массового промышленного внедрения. Не смотря на вышеуказанные ограничения, исследования в направлении шлакощелочных систем постоянно развиваются, в особенности, в сфере расширения спектра использования промышленных отходов.

Среди любопытных компонентов, которые изучают в качестве добавки в системах щелочной активации, могут быть отмечены гипс и гипсосодержащие компоненты природного и техногенного происхождения.

Удачная комбинация сырьевых составляющих различной природы и состава позволяет уникальным образом оказывать влияние на структурные и эксплуатационные характеристики финальных шлакощелочных композитов.

В этом смысле отход химической промышленности, образующийся при производстве фосфорной кислоты – фосфогипс – является потенциальным кандидатом в качестве источника гипса и ионов кальция при синтезе щелочеактивированных материалов.

В работах Rashad A.M. [78, 86] была изучена возможность переработки кальцинированного фосфогипса в качестве частичной замены золы-уноса в щелочеактивированных вяжущих системах на ее основе. Результаты показали, что предел прочности при сжатии увеличивается при дозировках кальцинированного фосфогипса до 10 %. При этом, увеличение данной добавки в составе вяжущей системы до 15 % приводит к снижению прочностных показателей.

Влияние комплексной добавки гипса и фосфорной кислоты на свойства щелочеактивированного шлака с использованием силиката натрия (жидкого стекла) в качестве активатора исследовалась в работе [87]. Фосфорная кислота была использована в качестве замедлителя сроков схватывания, а гипс применялся как противоусадочный компонент при высыхании системы.

Bakharev T. и др. [53] представили результаты исследования бетона, состоящего из шлака, активированного щелочью, и добавки гипса (6 % от массы шлака), где подтверждается противоусадочный эффект гипса.

В работе Guo X. и др. [88] использовался комплексный щелочной активатор: гидроксид натрия и раствор силиката натрия – для синтеза вяжущих на основе высококальциевой (класс C) золы-уноса и других Ca-содержащих добавок в виде портландцемента, гипсосодержащего отхода обессеривания или десульфуризации дымовых газов и водоочистки. Благодаря высоким показателям по прочности (до 80 МПа) эти щелочеактивированные вяжущие могут быть использованы в

различных областях, в частности, для производства строительных материалов, а также для отверждения и «консервации» загрязняющих отходов, что позволяет говорить об экологической функции этих материалов.

Учеными Maierdan Y., Aminul Haque M., Chen B. и др. была установлена возможность получения строительных материалов с использованием полуводного фосфогипса, производство которых в комплексе обеспечивает одновременно и экологический и экономический эффект [89]. В этом исследовании полуводный фосфогипс в сочетании с портландцементом и метасиликатом натрия, а также с измельченным гранулированным доменным шлаком и речным илом в различных соотношениях компонентов в виде блоков был новаторски применен для обезвоживания сточного речного ила. Полученные результаты продемонстрировали показатели по прочности на одноосное сжатие для образцов композита до 31 МПа. Способность получаемых композитов развивать высокую прочность связана с улучшением микроструктуры, а также с образованием таких фаз как гидраты силиката кальция (C-S-H фазы) и этtringит. Безобжиговый «зеленый» материал с подобным компонентным составом также является экономически эффективным за счет использования дешевого вторичного сырья, а также за счет того, что коэффициент использования отходов при оптимальном соотношении может достигать 96 %.

Рядом исследований было установлено, что для щелочеактивированных материалов подобного состава содержащих фосфогипс, характерны высокие показатели огнестойкости, низкая потеря прочности при воздействии повышенных температур, а также устойчивость к растрескиванию под действием высокотемпературного эффекта.

Так, исследованиями ученых Vaičiukynienė, D и др. [90] было установлено, что добавка фосфогипса в щелочеактивированную систему на основе доменного гранулированного шлака способствует повышению ее термостойкости. Образцы шлака, активированного щелочью, изучались как при комнатной, так и при повышенной температурах. Было определено, что фосфогипс сокращает время схватывания активированной щелочью шлаковой смеси, отверждаемой при

комнатной температуре. В процессе гидратации в щелочеактивированных образцах образуется сульфат натрия. При этом, показатели прочности на сжатие зависят также от количества фосфогипса. Установлено, что наибольшая компрессионная прочность образцов обеспечивается при содержании фосфогипса в пределах 5 %.

Аналогичная ситуация наблюдалась и после воздействия повышенных температур. Введение 5 % фосфогипса показало оптимальное содержание, при котором более высокая остаточная прочность была получена после обработки при температурах 400, 600, 800 и 1000 °С. Эти образцы продемонстрировали остаточную прочность в среднем в 1,2 раза превышающую для аналогичных образцов без фосфогипса.

Группой ученых под руководством Kielè D. и др. [91] также была рассмотрена возможность синтеза и предложена технология получения штукатурных смесей в качестве огнестойких покрытий для горючих материалов на основе шлакощелочных вяжущих систем, содержащих в своем составе щелочной активатор, измельченный гранулированный доменный шлак, фосфогипс, песок и наполнитель из полипропиленового волокна, которые при температуре 1000°С продемонстрировали значительно более высокие показатели по огнестойкости по сравнению с бетоном на основе портландцемента (усадочные деформации при 1000° С не превышают 2 %). По сравнению с системами на основе портландцемента шлакощелочные материалы сохраняют довольно высокий уровень структурной целостности после высокотемпературного эффекта в условиях воздействия пожаров. Хорошая устойчивость к воздействию повышенных температур в системах щелочной активации объясняется незначительной концентрацией гидроксида кальция в структуре вяжущего, который склонен к высокотемпературным трансформациям в виде разложения до оксида кальция. В свою очередь, для портландцемента, высокое содержание гидроксида кальция или портландита является «слабым местом» и инициирует деструктивные процессы в матрице, приводя к появлению трещин в условиях высокотемпературного воздействия. Установлено, что использование базовой штукатурки на основе шлакощелочного вяжущего в качестве защитного огнестойкого покрытия на деревянную конструкцию задерживает начало образования обугленного слоя на

деревянной поверхности, что позволяет повысить пассивную огнестойкость деревянных сооружений.

При этом следует отметить, что согласно исследованиям, касающимся радиационного эффекта гипсосодержащих отходов [92], установлено, что для возможности синтеза инновационных, экологически безопасных строительных материалов, на основе побочных продуктов промышленности, которые удовлетворяют требованиям существующих стандартов экологической безопасности, максимальное количество фосфогипса в составе шлакощелочного материала не должно превышать 10 мас. %.

Таким образом, на сегодняшний день существует широкий спектр исследований, подтверждающих непрерывно растущий интерес к разработке шлакощелочных систем, успешно сочетающих в себе отходы, получаемые при производстве фосфорной кислоты (фосфогипс), а также отходы металлургической промышленности – шлаки.

В свою очередь, доменные гранулированные шлаки, которые являются продуктами производства чугуна и стали, а также ковшовые шлаки, могут проявлять вяжущие свойства и вступать в химическую реакцию с гипсосодержащим компонентом даже без щелочного активатора, из-за их естественной щелочности (т.е. довольно высокого содержания оксидов CaO и MgO). Введение гипсовых компонентов в шлакощелочную матрицу способствует сокращению сроков начала схватывания, но при этом увеличивает время и окончания схватывания. Однако, наличие остаточных кислотных компонентов в составе гипсосодержащих отходов: например, фторидов (остатков фосфорной кислоты) в составе фосфогипса, способствуют снижению скорости реакции и, следовательно, увеличению времени схватывания [78, 93].

Группой ученых Shen W. и др. [94] было предложено использовать фосфогипс в качестве альтернативной добавки-замедлителя твердения для щелочно-активированных цементов, который характеризуется весьма быстрыми сроками схватывания, что является крайне нежелательным свойством и ограничивает их применение. Использование добавки фосфогипса способствует

ингибированию процесса гидратации цемента, активированного щелочами, но, в то же время контролирует процесс и сроки его схватывания.

В этом контексте, для достижения достаточной реакционной способности в шлакощелочной системе предпочтительно обеспечивать дополнительную щелочную среду за счет введения щелочного компонента из вне в виде активирующего агента. При этом, тип щелочного активатора также может оказывать влияние на формирование фазово-минерального состава, структуры и свойства шлакощелочного композита. Так, например, наблюдается значительный рост прочности на сжатие, в случае использования NaOH в качестве дополнительного щелочного активатора, что может быть ассоциировано с меньшей пористостью, т.к. содержание гипсового компонента обеспечивает более низкое соотношение оксидов CaO / SiO₂ в C–A–S–H гелях, и это может быть причиной более высокой степени структурообразования.

Еще одним примером шлакощелочных вяжущих систем на основе комплекса отходов являются суперсульфатированные цементы. Они также могут выступать в качестве альтернативы портландцементу, не содержат (или почти не содержат) цементный клинкер и в значительной степени состоят из измельченных гранулированных материалов – 70–90 %; печного шлака – 10–20 %; гипса и щелочного активатора [95–98].

Наряду с экологическими преимуществами [98, 99], суперсульфатированные цементы демонстрируют многообещающие перспективы и потенциал для промышленного применения благодаря их высоким техническим характеристикам, таким как высокие прочностные характеристики [100] и устойчивость к воздействию химически агрессивных сред [101].

Несмотря на упомянутые выше примеры исследований, посвящённых совместному использованию гипсосодержащих компонентов в составе шлакощелочных материалов, данная область строительного материаловедения на сегодняшний день изучено недостаточно хорошо, но, при этом не теряет свою актуальность как в научном, так и прикладном (практическом) «мире». В

подтверждение этого утверждения проведен патентный поиск по интересующей проблематике, результаты которого представлены ниже.

В исследованиях, отраженных в патенте KR20120124933A [102], описано получение шлакощелочного композита с высокими показателями кислотостойкости, а также устойчивостью к воздействию солей и соляных растворов. Предлагается получение бетонов строительного назначения на основе данного материала, где в качестве вяжущего компонента используется комплекс из промышленных отходов: гипсового отхода и гранулированного шлака в качестве замены портландцемента.

Гипсошлаковый цементный композит содержит (вес.): 20–30 частей щелочного активатора в расчете на 100 частей гипсошлаковой смеси. Гипсошлаковая смесь, в свою очередь, имеет следующий компонентный состав (мас. %): гипсосодержащий компонент – 20–40; доменный гранулированный шлак – 60–80. Щелочной активатор имеет следующий компонентный состав (мас. %): жидкое стекло – 80–90; NaOH – 10–20. В качестве гипсосодержащего компонента используется гипсовый отход – фосфогипс. Технология синтеза композита на основе гипсошлакового вяжущего включает в себя смешение сухой составляющей с 20–30 частями воды из расчета на гипсошлаковую смесь с последующим отверждением при температуре 50–60 °С в течение 12–24 часа. Прочность затвердевшего композита на сжатие достигает 40 МПа и выше.

В патенте на изобретение CN201880070387.4A [103] предложена разработка растворных смесей в качестве клеевых композиций, содержащих в своем составе доменный гранулированный шлак различной степени дисперсности ($S_{уд} = 4500$ и $6500 \text{ см}^2/\text{г}$), строительный гипс, а также комплексный щелочной активатор, состоящий из сульфата и карбоната щелочного металла. Было получено 3 состава растворных смесей на основе гипсошлакового цементного композита в результате различного сочетания составляющих сырьевых компонентов.

Полученные порошкообразные смеси 3-х составов затем были затворены водой при температуре 20 °С и водотвердом отношении В/Т=0.26.

Характеристики консолидированных гипсошлаковых композитов отражены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Свойства гипсошлаковых композитов в зависимости от состава

Свойства	Экспериментальные составы		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Начальная адгезионная прочность в возрасте 24 часов, МПа	0,3	0,5	0,4
Длительность скрепления поверхностей между собой при температуре 5 °С, ч	72	<24	<24
Вязкость, Па·с	400	470	380
Сроки схватывания при 20 °С, ч:			
начало	13	7	7,5
конец	14	8,5	9

Также, отечественными учёными в рамках патента RU2186043C2 [104] разработано гипсошлаковое вяжущее, со следующим компонентным составом: доменный гранулированный шлак – 40–50%; электросталеплавильный шлак – 42–47 %; двухводный гипс – 4–8%. В качестве активаторов твердения использовались отходы мокрой магнитной сепарации железных руд и сталеплавильных шлаков в количестве 4–5%.

Различные составы строительных смесей были приготовлены путем смешивания компонентов в соотношениях, приведенных в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Компонентный состав гипсошлакового вяжущего согласно данным [104].

Компонент %	Составы		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Доменный гранулированный шлак	40	45	50
Электросталеплавильный шлак	47	45	42
Отходы обогащения руды	5	4.5	4
Двухводный гипс	8	5.5	4

Недостатком этого гипсошлакового вяжущего является низкая гидравлическая активность, из-за неполного использования потенциала гидравлической активности составляющего минерального компонента алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Это приводит к формированию недостаточной прочности и низким показателям морозостойкости данного вяжущего.

Позднее Коробейниковым А.П. и др. [105] предложен состав шлакового вяжущего, состоящего из нескольких видов шлаков различного производства (таблица 1.3), который характеризуется повышенными показателями гидравлической активности, а также повышенными показателями по прочности и морозостойкости. Получаемый технический результат по характеристикам вяжущего достигается за счет увеличения дисперсности сырьевых компонентов.

Для достижения технического результата изобретения вяжущее, полученное измельчением шихты, в том числе, доменного гранулированного шлака, гипсового вяжущего, активатора твердения, в качестве которых использовались отходы обогащения железной руды и карбонаты щелочных металлов и аммония отличающееся тем, что оно содержит сталеплавильный шлак, а именно: шлак мартеновских электропечей или конвертерный шлак, карбонат натрия или калия, или карбонат аммония, или их смесь. Одной из ключевых стадий в данном изобретении является помол шлака до удельной поверхности $700 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблица 1.3 – Компонентный состав шлакового вяжущего согласно [105]

№ п/п	Компонент	Содержание, %
1	Доменный гранулированный шлак	40–50
2	Строительный гипс	4–6
3	Отходы железной руды	3–6
4	Карбонат натрия, калия или аммония или их смесь	3–8
5	Шлак мартеновских электропечей или конвертерный шлак	остальное

Также известны две другие формы активации скрытого гидравлического свойства доменного шлака, а именно, добавление к шлаковому компоненту больших количеств сульфата кальция, а также щелочных активаторов.

Подобные композиции носят название суперсульфатированных цементов. Как правило, они представляют собой смеси из 10–20% сульфата кальция, в основном, в форме ангидрита (CaSO_4), 75–90% доменного шлака, а также до 5 % – добавление портландцемента [106]. Качественные суперсульфатированные цементы способны обеспечивать прочностные показатели, сопоставимые с прочностью, характерной для цементных аналогов. Эффективность их формирования в значительной степени зависит от значения pH-показателя в поровом растворе [107]. Серьезным недостатком является то, что для бетонов из суперсульфатированного цемента требуется длительное время для обеспечения полного отверждения системы. Кроме того, суперсульфатированные цементы чувствительны к воздействию карбонатной коррозии, а также не являются морозостойкими. Еще одной особенностью данных вяжущих является их несовместимость с другими материалами гидратационного твердения. Сульфат кальция не полностью истощается во время гидратации и может привести к сульфатной коррозии на границе раздела между бетонной поверхностью из суперсульфатированного цемента с другими бетонами.

Результатами обзорного анализа экспериментальных изысканий доказана эффективность гипсовой составляющей в шлакощелочной вяжущей смеси, которая, в большей степени, проявляется при концентрациях гипсосодержащего компонента $\approx 10\%$ мас. Гипсовая составляющая в реакциях щелочной активации является поставщиком катионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} , которые способствуют интенсификации образования продуктов вторичной реакции, в результате чего первыми кристаллическими фазами, которые образуются после стадии растворения, являются портландит и этtringит.

Таким образом, гипсосодержащий компонент активно участвует в структурообразующих процессах, а именно, полностью растворяется и принимает

участие в структурообразовании и, как следствие, в формировании конечного консолидированного шлакощелочного продукта.

Согласно данным [93, 108–111] фазово-минеральный состав затвердевшей шлакощелочной системы, содержащей гипсовую компоненту, как правило, представлен аморфной субстанцией, кристаллической фазой тенардита, а также незначительным количеством вторичного гипса.

Таким образом, исследования, проводимые рядом ученых, только доказывают неподдельный интерес к использованию гипсосодержащего сырья в составе материалов щелочной активации и, в частности, шлакощелочных вяжущих и композитах на их основе.

1.5. Выводы

Проведенный литературный анализ существующего на сегодняшний день опыта по вопросу подходов получения бесцементных строительных материалов с привлечением значительной доли техногенных материалов в качестве сырья продемонстрировал активный интерес по отношению к этой категории компонентов благодаря их высокому энергетическому потенциалу.

Оценка научного опыта в вопросе попытки реализации внедрения промышленных отходов в строительные материалы на бесцементной основе показала, что наиболее распространенными являются шлакощелочные материалы с соответствующей шлаковой сырьевой базой, в некоторых случаях – с применением симбиоза шлаков и гипсосодержащих отходов в виде фосфогипса, цитрогипса и т.д. Подобное сочетание компонентов в вяжущей щелочеактивированной системе позволяет получать строительные композиты, которые не только не уступают традиционным цементным аналогам, а зачастую, их превосходят по эксплуатационным характеристикам.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Методологической основой выполненных научных исследований является комплексный анализ системы «состав (сырье) – структура (сырье, материал) – свойства (материал)». Достоверность полученных результатов обеспечивается методически обоснованным комплексом испытаний сырьевых компонентов, вяжущего и бетонов с использованием как стандартных средств измерений, так и современного оборудования и методов научных исследований.

Исследование сырьевых и синтезированных материалов проводилось на оборудовании в лабораториях БГТУ им. В.Г. Шухова:

- Центра высоких технологий (ЦВТ);
- кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций;
- кафедры материаловедения и технологии материалов,

а также на базе Белгородского государственного национального исследовательского университета:

- инженерингового центра;
- лаборатории перспективных материалов и технологий.

2.1. Применяемые методы исследований

Помол экспериментальных шлаков производился в шаровой лабораторной мельнице РМШ-200 объемом 50 литров (рисунок 2.1).

В качестве измельчающих тел использовались цилиндры из уралита размером 35×35 мм. Они предотвращают попадание нежелательных примесей измельчаемого материала в дробленую массу.

Оценка химического состава доменных гранулированных шлаков и используемого гипсосодержащего сырья – цитрогипса, осуществлялась с помощью метода рентгеновской дифракции при использовании рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation с встроенной системой дифракции; рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA, (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова).



Рисунок 2.1 – Шаровая лабораторная мельница РМШ-200 (а); уралитовые мелющие тела (б)

Оценка свободных катионов щелочных и щелочноземельных металлов, как косвенный индикатор гидравлической способности исследуемых металлургических шлаков и цитрогипса осуществлялось посредством определения водородного показателя (рН) водных растворов их этих компонентов с помощью рН-метра OYSTER-16 (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова).

Изучение структурно-морфологических особенностей используемых доменных гранулированных шлаков, цитрогипса, а также шлакощелочных вяжущих систем и бетонных композитов на их основе осуществлялось с помощью растровой электронной микроскопии, с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira 3 FesSem (Tescan, Чехия) в режиме высокого вакуума (InBeam) с использованием катода Шоттки высокой яркости (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова). В качестве токопроводящего материала для напыления поверхностей образца использовался углерод.

Исследование компонентов высолов на поверхности образцов консолидированных шлакощелочных систем производилось визуально, а также на основании данных элементный состава, полученного с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДС), который был реализован с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 FesSem (Tescan, Чехия).

Определение истинной плотности доменных гранулированных шлаков и цитрогипса осуществлялось с помощью пикнометра гелиевого Pycnomatic ATC (Thermo Fisher Scientific, Италия, ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова).

Определение зернового состава и модуля крупности для исследуемых металлургических шлаков и цитрогипса осуществлялось по методике, представленной в ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний [112].

Определение удельной поверхности шлаков в процессе их помола, а также при изучении кинетики помола использовался прибор Товарова, работающий по методу воздухопроницаемости (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Прибор Товарова для определения воздушной проницаемости слоя порошка

Согласно методу воздухопроницаемости, коэффициент воздухопроницаемости образцов с открытой пористостью или слоя порошка определяют по продолжительности фильтрации через него воздуха при фиксированном начальном и конечном разрежении в рабочем объеме прибора.

Метод заключается в определении объема жидкости, вытесненной порошком, масса которого известна. Частное от деления массы материала на вытесненный им объем жидкости, представляет собой плотность материала.

Для измерения удельной поверхности исследуемый тонкодисперсный порошок засыпается в измерительный цилиндр с последующим уплотнением полученного цилиндрического столба «слоем». Результирующий расход воздуха через слой дает удельную поверхность по формуле (2.1)

$$S = \frac{14 \cdot \sqrt{\delta^3}}{\rho_T \cdot (1 - \delta)} \cdot \sqrt{\frac{F}{H} \cdot \frac{\tau \cdot \Delta P}{\mu \cdot V}}, \text{ см}^2/\text{г} \quad (2.1)$$

где F – площадь поперечного сечения цилиндра кюветы, см^2 ,

ΔP – разность давлений воздуха под слоем и атмосферным давлением, см.вод.ст. ,

μ – динамическая вязкость воздуха,

V – объем воздуха, прошедшего за время τ , см^3 .

Определение усадочных деформаций шлакощелочных вяжущих в процессе их твердения осуществлялось с помощью лабораторного прибора для определения линейной усадки со стрелочным индикатором (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Типовой прибор для определения линейной усадки со стрелочным индикатором

Методика определения гармонизирована с существующим стандартным методом, отраженном в ГОСТ 24544-2020 «Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести» [113]. Принцип данного метода основан на фиксации показаний прибора в начальный момент фиксации образца и последующих его показаний в возрасте 3, 7, 14 и 120 суток (т.е. на протяжении процесса твердения образца в исследуемый период времени).

Определение прочностных показателей затвердевших шлакощелочных вяжущих и составов мелкозернистых бетонов на их основе осуществлялось с помощью пресса гидравлического лабораторного ПГМ-100МГ4 (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Пресс гидравлический лабораторный ПГМ-100МГ4

С помощью ультразвукового импульсного метода было реализовано определение прочностных характеристик шлакощелочных вяжущих неразрушающим способом (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Внешний вид Бетоноскопа УК-14ПМ

Исследование осуществлялось посредством применения Бетоноскопа УК-14ПМ (Inroscop SA, Молдова).

2.2. Характеристика исследуемых материалов

2.2.1. Алюмосиликатный компонент

В качестве основного алюмосиликатного компонента в рамках исследования были рассмотрены доменные гранулированные шлаки Новолипецкого металлургического комбината (г. Липецк) и Новотроицкого металлургического комбината АО «Уральская Сталь» (г. Новотроицк, Оренбургская область), а также электросталеплавильный шлак Оскольского электрометаллургического комбината им. А.А. Угарова (ОЭМК, г. Старый Оскол, Белгородская область).

В качестве модифицирующего техногенного гипсосодержащего компонента в составе шлакощелочного вяжущего применялся цитрогипс – отход производства лимонной кислоты (АО БЗЛК «ЦитроБел», г. Белгород, Россия). Основные характеристики выше упомянутых представителей твердофазных компонентов будут представлены в следующей главе (глава 3).

2.2.2. Щелочной активирующий компонент

По результатам анализа источников научной литературы, преимущественно, зарубежных, были выделены наиболее часто используемые, как эффективные, следующие виды активирующих агентов

– соли щелочного металла натрия: натрий углекислый Na_2CO_3 и натриевое жидкое стекло Na_2SiO_3 (марка СНЖ1, согласно ГОСТ 13078-2021);

– гидроксид щелочного металла натрия: едкий натр NaOH (марка ТР, согласно ГОСТ Р 55064-2012);

– гидроксид кальция или кальция гидроокись $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ч.д.а.).

Основные характеристики используемых активирующих агентов представлены в таблицах 2.1–2.4.

Таблица 2.1 – Качественные характеристики нара едкого NaOH согласно [114]

Наименование параметра	Норма согласно ГОСТ Р 55064-2012
Марка	ТР
Внешний вид	Чешуированная масса белого цвета
Массовая доля гидроксида натрия, %, не менее	98,5
Массовая доля карбоната натрия, %, не более	0,8
Массовая доля сульфата натрия, %, не более	0,03
Сумма массовых долей кальция и магния в пересчете на кальций, %, не более	0,01
Истинная плотность, кг/м^3	2020

Таблица 2.2 – Качественные характеристики натриевого жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ согласно [115]

Наименование параметра	Норма согласно ГОСТ 13078-2021
Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета без мех. примесей и включений
Массовая доля SiO_2 , %	29,7–36

Массовая доля CaO, %, не более	0,2
Массовая доля Na ₂ O, %, не более	10,9—13,8
Массовая доля серного ангидрида, %, не более	0,15
Силикатный модуль	2,6–6,0
Истинная плотность, кг/м ³	2400–2610

Таблица 2.3 – Качественные характеристики натрия углекислого Na₂CO₃ согласно [116]

Наименование параметра	Норма согласно ГОСТ 83-79
Внешний вид	Хорошо растворимый в воде кристаллический порошок белого цвета
Масс. доля углекислого натрия (Na ₂ CO ₃) в прокаленном препарате, %, не менее	99,8
Масс. доля не растворимых в воде веществ, %, не более	0,007
Масс. доля кремнекислоты (SiO ₂), %, не более	0,003
Масс. доля общей серы в пересчете на сульфаты (SO ₄), %, не более	0,005
Масс. доля калия (K), %, не более	0,005
Масс. доля кальция и магния в пересчете на Mg, %, не более	0,01
Масс. доля п.п.п., %, не более	0,5
Истинная плотность, кг/м ³	2530

Таблица 2.4. – Основные характеристики кальция гидроокиси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ согласно [117].

Наименование параметра	Норма по ГОСТ 6292-77
Массовая доля гидроокиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %, не менее	97
Массовая доля углекислого кальция CaCO_3 , %, не менее	1,5
Массовая доля нерастворимых в соляной кислоте веществ %, не менее	0,008
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не менее	0,01
Массовая доля суммы натрия и калия (K + Na), %, не менее	0,5
Истинная плотность, кг/м^3	2211

2.2.3. Мелкий заполнитель

В качестве мелкого заполнителя для получения мелкозернистого бетона на основе шлакощелочного вяжущего использовался кварцевый песок Разумненского (Белгородская обл.) месторождения, основные физико-механические свойства которого представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные физико-механические свойства кварцевого песка

Наименование параметра	Значение
Истинная плотность, кг/м^3	2535
Насыпная плотность, кг/м^3	1399
Пустотность, %	35–37
Содержание глинистых, илистых и пылевидных частиц, %	0,5–1,5
Влажность, %	4–6

Таблица 2.6 – Зерновой состав используемого кварцевого песка Разуменского месторождения

Наименование остатка	Размер отверстий сит, мм					M _{кр}
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частный, г	2,6	3,2	34,5	381,9	514,2	1,41
Частный, %	0,3	0,3	3,5	38,3	51,6	
Полный, %	0,3	0,6	4,1	42,4	94,0	

2.3. Выводы

В исследованиях применялись современные методы, обеспечивающие достоверность полученных результатов. Для изучения состава и структуры сырьевых компонентов использовались как высокоточные инструментальные методы исследований – рентгенофлуоресцентный спектрометр серии ARL 9900 WorkStation с встроенной системой дифракции; рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA, пикнометр гелиевый Русноматик АТС, так и стандартные методики определения свойств сырья, такие как рН-метр OYSTER-16, бетоноскоп УК-14ПМ, пресс гидравлический лабораторный ПГМ-100МГ4. Для получения долговечных материалов из шлакощелочных вяжущих использовали доменные гранулированные шлаки трех производителей: Липецкий, Донецкий и ОЭМК, активаторы соли щелочного металла натрия: натрий углекислый Na_2CO_3 и натриевое жидкое стекло Na_2SiO_3 , а также гидроксид щелочного металла натрия: едкий натр NaOH и кальция гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В качестве гипсосодержащего компонента использовался отход от производства лимонной кислоты – цитрогипс.

3 ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ КАК МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ

В силу высокой ресурсо- и энергоемкости технологического процесса, производство стройматериалов отличается крайней консервативностью. По этой причине новые разработки в строительной отрасли внедряются крайне медленно, а существующий технологический процесс модернизируется довольно редко. Данный феномен является объяснением тому, что несмотря на многочисленные инновационные решения, предлагаемые непрерывно развивающейся наукой, большинство современных предприятий продолжает выпускать традиционные строительные материалы, лидером среди которых являются материалы на основе портландцемента. При этом, лишь малая доля инновационных решений находит применение в промышленности.

Одной из многообещающих и технологически доступных альтернатив портландцементу являются вяжущие вещества, получаемые методом щелочной активации. Их прочность обеспечивается химическими реакциями, происходящими между порошкообразными (дисперсными) компонентами алюмосиликатного состава, такими как природные: горные и вскрышные породы; техногенные: шлаки, золы и др., которые вступают в химическое взаимодействие с щелочными растворами. Важным аргументом практического внедрения вяжущих щелочной активации следует отметить возможность повторного использования промышленных отходов и отсутствии дорогостоящего этапа высокотемпературного обжига. Кроме того, по основным характеристикам подобные вяжущие системы сравнимы с традиционным портландцементным аналогом, а в отдельных случаях даже превосходят его.

Однако, несмотря на неоспоримые преимущества, в вопросах получения и применения материалов щелочной активации имеется ряд, так называемых «серых зон», ограничивающих их более масштабное практическое внедрение, требующих более глубокого понимания и поэтому более детального изучения с

целью реализации их более эффективного производства в технико-экономическом аспекте.

Оперируя сложившейся ситуацией по выше затронутому вопросу, согласно обзору отечественной и зарубежной научной литературы (глава 1.3), выявлены ключевые проблемы и основные направления исследований, касающиеся особенностей сырьевой базы, механизмов структурообразования, параметрических принципов консолидации вяжущей системы «металлургический шлак – щелочной активатор – вода», и на основании этого – технологий изготовления шлакощелочных вяжущих и мелкозернистых бетонов на их, а также вопросов разработки подходов и методов повышения качества, улучшения и расширения спектра эксплуатационных характеристик. Полученные сведения позволили обобщить существующие на сегодняшний день трудности в вопросах синтеза шлакощелочных вяжущих и композитов, а также сформулировать и наметить возможные пути их преодоления (рисунок 3.1).

С практической точки зрения, внедрение предлагаемых подходов, а также разработанных методик и рекомендаций способствует повышению эффективности производственных процессов, снижению затрат ресурсов и увеличению долговечности конечных строительных элементов, что положительно скажется на экономическом эффекте, экологической составляющей строительной отрасли и привлечению большего внимания к более доступным альтернативным видам сырья – многотоннажным промышленным отходам.

В этом контексте следует отметить имеющийся эффективный опыт введения в шлакощелочные вяжущие системы различного рода вспомогательных компонентов как природного, так и техногенного происхождения с целью оказания модифицирующего действия на процессы структурообразования в вяжущей/бетонной матрице и, как следствие, влияния на формирование эксплуатационных параметров конечного продукта.

Технологический передел	Существующая проблема	Способы решения
Подбор сырья	Нестабильность состава и свойств сырьевого алюмосиликатного компонента	Использование дополнительных компонентов для корректировки состава и свойств сырьевой смеси
	Значительная доля алюмосиликатного сырья со средней и низкой гидравлической активностью	Дополнительный помол
	Высокая стоимость щелочного активирующего агента	Применение альтернативных компонентов, обеспечивающих щелочную среду
	Использование агрессивных к окружающей среде щелочных активаторов	Введение щелочных активаторов с меньшей растворимостью в воде
Приготовление формовочной смеси	Отсутствие универсальных способов приготовления сырьевой смеси	Подбор оптимального способа приготовления сырьевой смеси в зависимости от компонентного состава
Твердение	Отсутствие универсальных параметров твердения для шлакощелочных вяжущих с разным компонентным составом	Обеспечение оптимального термо-влажностного баланса в зависимости от компонентного состава
	Наличие усадочных деформаций в процессе твердение	Введение в вяжущую систему противоусадочных и водоредуцирующих добавок, а также расширяющихся при твердении компонентов
Конечное изделие	Наличие трещин в затвердевшей системе	Снижение доли щелочных активаторов в составе вяжущих
	Образование высолов в процессе эксплуатации	Применение пуццолановых добавок

Рисунок 3.1 – Проблемы применения шлакощелочных вяжущих и способы их решения

3.1. Предпосылки внедрения гипсосодержащих компонентов в состав шлакощелочных композитов

Говоря об опыте использования различных вспомогательных минеральных компонентов аддитивного функционала в составе шлакощелочных вяжущих систем и композитов на их основе, следует отметить довольно живой интерес к гипсовым источникам сырья, отраженный в современных исследованиях [86, 90, 93, 118, 119], которые посвящены применению гипсосодержащих компонентов в шлакощелочных материалах.

Так, работы авторов Rashad, A.M. и др. [86], Vaičiukyniene D. и др. [90], Gijbels, K. и др. [93], а также Khater H.M. [118] направлены на подбор эффективного количества гипсовых соединений в щелочеактивированных системах. Авторами установлено, что гипсовая сырьевая составляющая (фосфогипс) принимает активное участие в процессах фазо- и структурообразования, полностью растворяясь в реакционной среде, формируемой матричной вяжущей системой с последующим образованием твердофазных продуктов. В процессе взаимодействия с щелочным активатором фосфогипс выступает «поставщиком» SO_4^{2-} -анионов и Ca^{2+} – катионов, способствуя тем самым генерации дополнительных продуктов реакции. Фазовый состав щелочеактивированного материала, содержащего гипсовый компонент, как правило, на ранней стадии твердения представлен портландитом ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и этtringитом ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) и мервинитом ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$). На более поздних сроках консолидации щелочеактивированный композит в основном состоит из аморфных продуктов гидратации, тенардита и незначительного количества вторичного гипса.

Для изучаемой вяжущей системы, модифицированной фосфогипсом, был отмечен рост прочности на сжатие, что авторы объясняют снижением соотношения Ca/Si в гелях C–A–S–H за счет введения фосфогипса, способствуя формированию более плотного структурного каркаса.

Полученные результаты в этих работах позволили установить оптимальное количество гипсосодержащего отхода – фосфогипса в рассматриваемых вяжущих – около 10%.

В исследовании Boonserm, K. и др. [119] рассмотрена возможность использования гипса, полученного в результате десульфуризации дымовых газов, в качестве гипсосодержащей добавки. Как и в предыдущих примерах, установлено, что введение гипсовой добавки до 10% способствует значительному увеличению прочности щелочеактивированной системы (от 30,5 МПа до 40 МПа). В данном случае повышение прочности на сжатие авторами объясняется увеличением доли Al^{3+} - катионов, выщелачиваемого из алюмосиликатной матрицы в присутствии SO_4^{2-} - анионов, и образованием дополнительного количества C-S-H фазы.

Коллективом авторов Tarek K. A. и Jay G. S. [120] установлено влияние гипса в составе шлакопортландцемента на свободную и остаточную усадку бетона. В этом исследовании гипс представлен в виде смеси из дигидрата ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и полугидрата ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$). Установлено положительное влияние введения гипса в количестве 3–5 % в рассматриваемую вяжущую систему в условиях ее влажного отвердевания.

В работе [121] установлена возможность применения гипсового компонента в качестве активирующего агента для доменного гранулированного шлака в составе шлакощелочного вяжущего. В качестве щелочного активатора в исследовании рассмотрена смесь из NaOH и гипса (β -полугидрата). Экспериментальные результаты продемонстрировали, что щелочная комбинация «NaOH – гипс» с концентрацией 6 % и 20 % от совокупной массы вяжущего, соответственно, обеспечивает наибольший прирост прочности (почти в 2 раза) по сравнению с безгипсовой системой.

Таким образом, функциональная направленность гипсового / гипсосодержащего сырья в щелочеактивированных вяжущих системах представлена достаточно широко: в качестве дополнительного источника катионов щелочи, в качестве упрочняющего агента, как ускорителя процессов

структурообразования и твердения вяжущей системы, снижения усадочных деформаций и т.д.

При этом, среди имеющегося спектра гипсосодержащих сырьевых источников немалый интерес вызывает к себе отход от производства лимонной кислоты – цитрогипс. В зарубежных исследованиях данные о его производстве и применении в строительном материаловедении и строительстве отсутствуют, по крайней мере, в открытом доступе.

Однако, на основании аналитических исследований, проведенных компанией Strategy Partners, которая является лидирующей консалтинговой фирмой в РФ, объем мирового производства лимонной кислоты, как «прекурсора» цитрогипса, за последнее пятилетие (период с 2020 г. по 2025 г.) увеличился примерно в 1,3 раза. На сегодняшний день эта цифра составляет порядка 3 млн. тонн в год. При этом, ведущим мировым поставщиком лимонной кислоты сегодня выступает Китай (73% от общемирового объема производимой продукции). В свою очередь, на территории РФ на сегодняшний момент производство лимонной кислоты отсутствует.

В связи с этим закономерно возникает вопрос актуальности и технико-экономической целесообразности использования цитрогипса в составе шлакощелочных вяжущих.

Единственным предприятием – поставщиком цитрогипса, до недавнего времени (до 2017 г.) выступал завод по производству лимонной кислоты, АО БЗЛК «ЦИТРОБЕЛ» (г. Белгород, РФ). Совокупный объем отхода за весь период деятельности предприятия составил более 350 тысяч кубометров. При этом бóльшая доля отхода не нашла практического применения и складировалась в открытых отвалах [122].

Однако, в 2025 году начало свою деятельность предприятие «Органические кислоты» по производству лимонной, молочной кислот и их солей, расположенное на территории Тульской области [123]. Кроме того, в 2026 году планируется запуск завода по производству лимонной кислоты «Цитрон» (Воронежская область) [124].

Следовательно, суммарная проектная мощность двух новых заводов по производству лимонной кислоты достигнет примерно 90 тыс. тонн в год, что, в свою очередь, создаст предпосылки для ежегодного образования порядка 120 тыс. тонн цитрогипса на территории РФ.

Таким образом, обоснована целесообразность и актуальность использования данного вида гипсосодержащего отхода с точки зрения его доступности.

Кроме того, с точки зрения обзорного анализа литературы с позиции эксплуатационной целесообразности, применяемый гипсосодержащий техногенный компонент – цитрогипс, в составе шлакощелочной вяжущей системы способен реализоваться одновременно в трех функциональных направлениях:

- как одного из более дешевых источников Ca^{2+} катионов, выступающих в качестве дополнительных /альтернативных активаторов твердения;

- как вяжущего компонента со значительно более короткими сроками схватывания/консолидации, позволяющего регулировать данный параметр в шлакощелочной вяжущей системе в сторону ускорения процессов структурообразования и дальнейшего ее твердения при прочих равных условиях;

- как расширяющейся компоненты на стадии структурообразования, способной предотвратить усадочные процессы и, как следствие, структурные деформации в твердеющей вяжущей шлакощелочной системе.

Как правило, выше описанные функциональные преимущества цитрогипса могут быть обеспечены либо за счет синергетического эффекта, как результата взаимодействия двух или более компонентов, либо за счет совокупного эффекта от уникального функционирования всех компонентов системы в отдельности.

В этой связи *рабочей гипотезой* данной исследовательской работы стало предположение о технологической возможности получения гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего и мелкозернистого бетона на его основе с улучшенными технико-экономическими характеристиками за счет введения цитрогипса, который позволит регулировать сроки схватывания и снизить усадочной деформации при твердении вяжущей/бетонной системы.

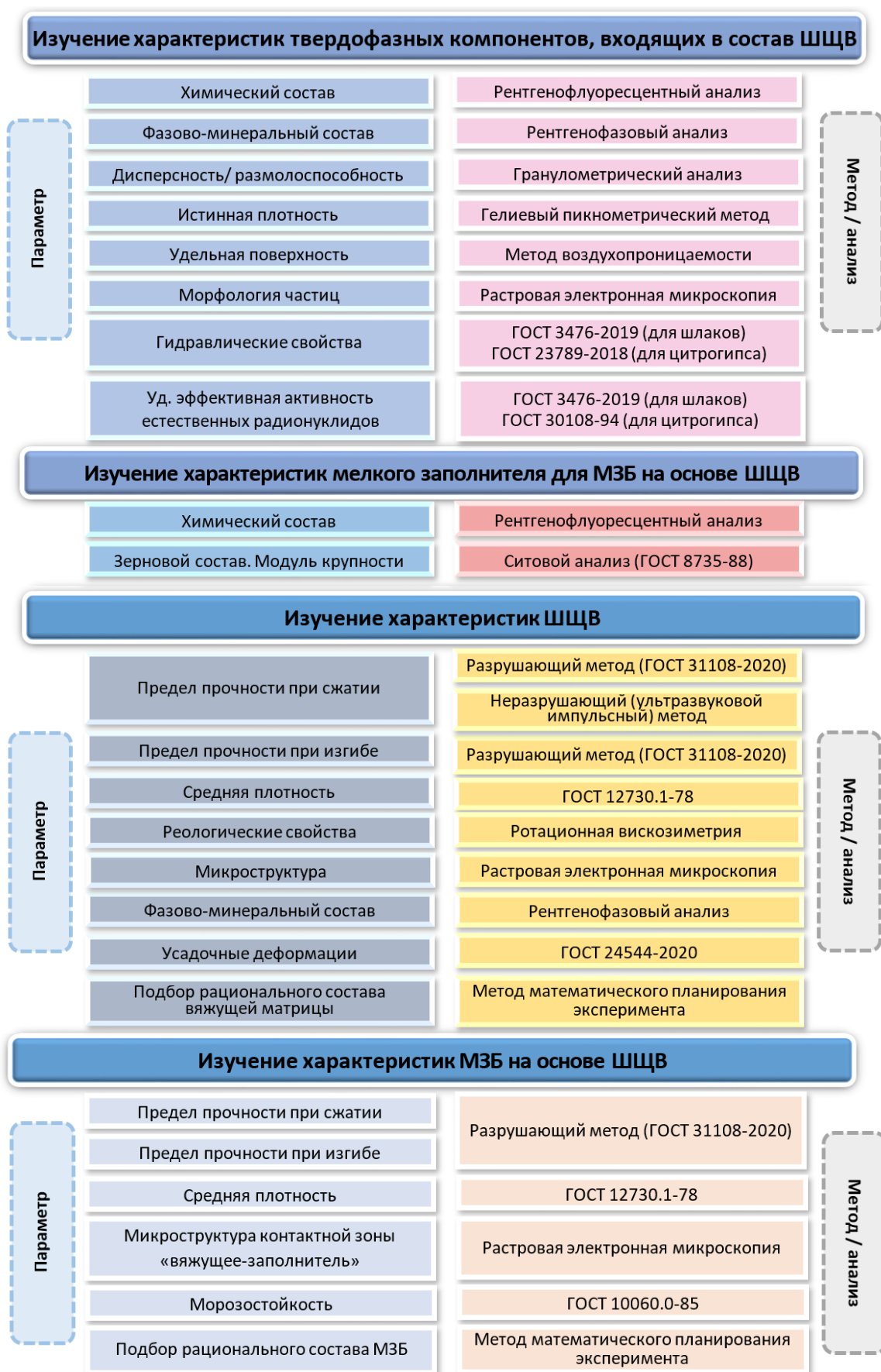


Рисунок 3.2 – Декомпозиция дизайна эксперимента

Предложенный дизайн планируемого комплекса экспериментов (рисунок 3.2.), направленного на проверку выдвинутой научной гипотезы, предусматривает последовательное изучение свойств создаваемых материалов в соответствии с этапами исследовательского процесса. Такой подход позволил учесть специфику каждого этапа и обеспечить всестороннее исследование материала, исходя из целей и задач конкретного направления изучения.

Это позволило повысить точность полученных результатов и минимизировать влияние случайных факторов, обеспечивая надежность выводов относительно проверяемой гипотезы.

Конечным продуктом исследования станет мелкозернистый бетон для блоков стеновых на основе шлакощелочного вяжущего с добавлением гипсосодержащего техногенного компонента – цитрогипса. Декомпозиция данной исследовательской работы представляет собой последовательный четырех стадийный план выполнения экспериментального комплекса.

3.2. Физико-химические и структурно-минералогические характеристики применяемых металлургических шлаков и цитрогипса

В исследовании в качестве алюмосиликатной составляющей были использованы металлургические шлаки трех разных производителей: доменные гранулированные шлаки Новолипецкого металлургического комбината (г. Липецк) и Новотроицкого металлургического комбината АО «Уральская Сталь» (г. Новотроицк, Оренбургская область), а также электросталеплавильный шлак Оскольского электрометаллургического комбината им. А.А. Угарова (ОЭМК, г. Старый Оскол, Белгородская область). Внешний вид используемых отходов в исходном состоянии отображен на рисунке 3.3.

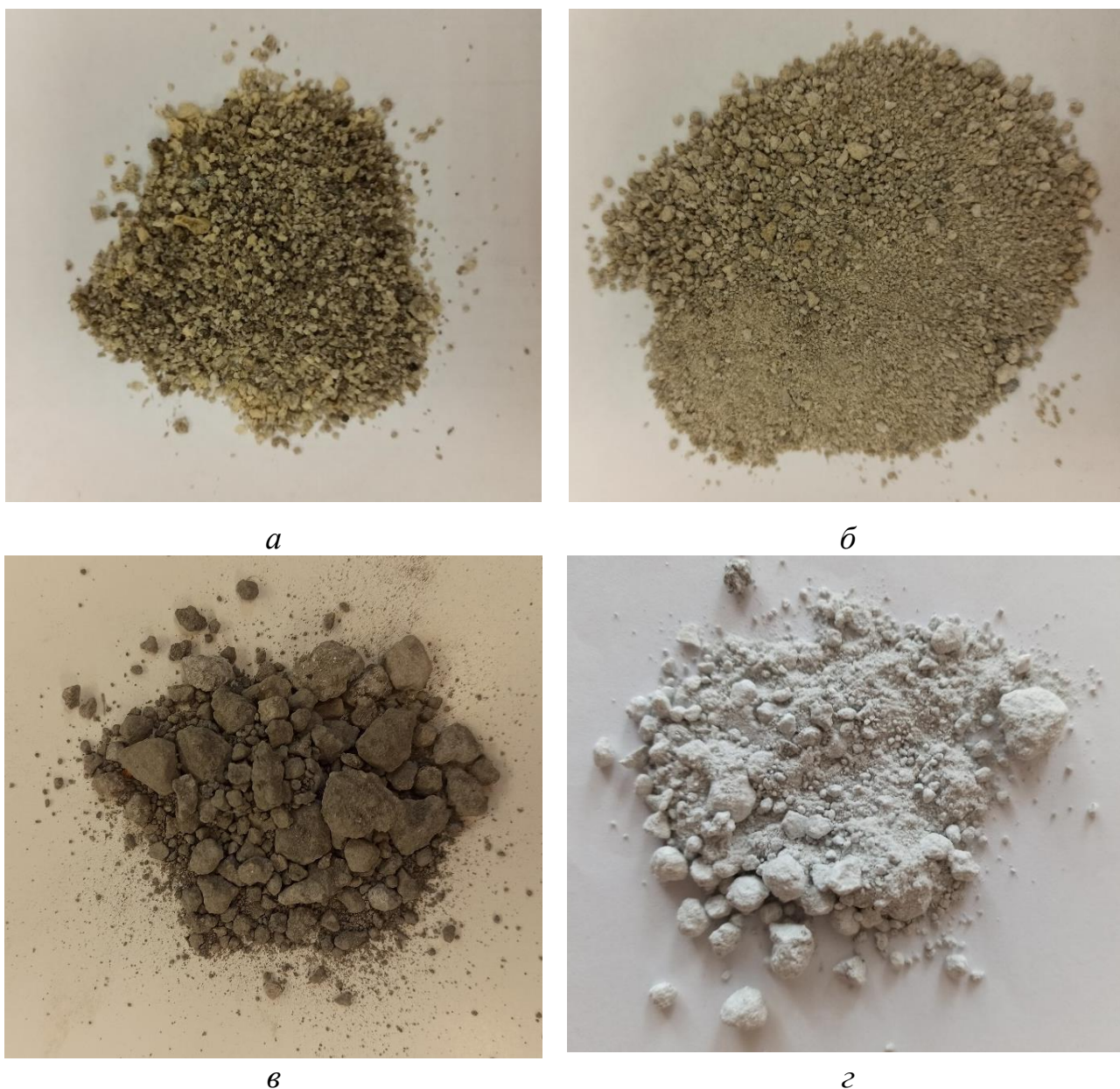


Рисунок 3.3 – Внешний вид используемых отходов в исходном состоянии: *а* – шлак Новолипецкого МК; *б* – Новотроицкого МК; *в* – шлак ОЭМК; *г* – цитрогипс

Электросталеплавильный шлак представляет собой отход сталеплавильного производства, формирующийся на стадии расплава металлической шихты.

В качестве гипсосодержащего компонента в рамках работы был использован цитрогипс (АО БЗЛК «ЦитроБел», г. Белгород, Россия).

Цитрогипс – это отход биохимического производства лимонной кислоты, который образуется в результате микробиологического синтеза меловой массы с использованием культуры *Aspergillus niger*.

Согласно приведенному химическому составу (таблица 3.1), металлургические шлаки характеризуется достаточно высоким ($> 50\%$) содержанием оксидов щелочноземельных металлов ($\text{CaO} + \text{MgO}$): 53,8%, 52,1% и 53,3% для Новолипецкого, Новотроицкого и ОЭМК соответственно.

Таблица 3.1 – Химический анализ металлургических шлаков

Содержание оксидов, вес (%)												
Шлак (производитель)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	ZrO	п.п.п.	Σ
Новолипецкий МК	41,7	38,1	5,6	0,6	0,2	0,5	0,6	12,1	0,1	0,1	0,5	100,0
Новотроицкий МК	43,4	38,7	6,1	0,4	0,1	0,7	0,6	8,7	0,1	–	1,2	100,0
ОЭМК	40,8	24,6	4,4	15,0	0,2	0,1	0,5	12,5	0,9	0,1	0,9	100,0

При этом присутствие оксидов щелочных металлов $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ не превышает 1,5 %. Содержание оксидов SiO_2 и Al_2O_3 находится в пределах 24,6–39,7% и 4,4–6,1% соответственно. Таким образом, соотношение основных оксидов в составе рассматриваемых трех представителей металлургических шлаков позволяет провести аналогию с химическим составом портландцемента. Следовательно, для исследуемых шлаков вероятно проявление гидравлической активности, и, таким образом, существует потенциальная возможность их использования в качестве самостоятельного связующего компонента.

Химический состав цитрогипса (таблица 3.2) в большей степени представлен оксидами CaO и SO_3 , которые в сумме составляют $\approx 99\%$. Другими словами, цитрогипс полностью соответствует природному гипсовому камню и преимущественно состоит из сульфата кальция CaSO_4 со следами оксидов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, SiO_2 и Al_2O_3 , суммарная доля которых в совокупности не превышают 1%.

Таблица 3.2 – Химический анализ цитрогипса

Содержание оксидов, вес (%)										Σ
CaO	SO ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SrO	K ₂ O	п.п.п.	
50,8	48,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	–	–	0,1	100,0

Ввиду того, что основные сырьевые компоненты, применяемые в рамках этой диссертационной работы: металлургические шлаки и цитрогипс, являются техногенными продуктами (отходами производства), на данном этапе исследования были определены их радиационные характеристики, с целью установления возможности их потенциального применения в производстве строительных материалов, согласно нормативным регламентам.

В качестве определяющего параметра оценивался показатель удельной эффективной активности естественных радионуклидов, согласно ГОСТ 30108-94 [125]. Полученные экспериментальные значения этого параметра представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Значения удельной эффективной активности естественных радионуклидов исследуемых промышленных отходов: металлургических шлаков и цитрогипса

Отход	Удельная активность, Бк/кг				Содержание ЕРН ($A_{эфф}$), Бк/кг
	^{137}Cs	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	
Новолипецкий МК	< 3,0	42,2±8,1	27,6±6,9	251,0±70,7	99,8±12,3
Новотроицкий МК		40,3±7,6	33,7±7,2	223,0±63,5	103,4±12,2
ОЭМК		39,2±7,7	24,9±6,6	< 40,0	71,8±11,5
Цитрогипс		9,3±4,1	8,5±4,3	41,8±3,9	23,9±9,4
Согласно ГОСТ 30108-94					< 370

Анализ полученных данных (таблица 3.3) показывает, что бóльшие значения удельной радиоактивности естественных радионуклидов (ЕРН) характерны для доменных гранулированных шлаков: Новотроицкого (103,4 Бк/кг) и Новолипецкого (99,8 Бк/кг). Далее в ряду снижения показателя ЕРН стоит шлак

ОЭМК (71,8 Бк/кг). Самый низкий уровень удельной радиоактивности естественных радионуклидов отмечен у цитрогипса (23,9 Бк/кг). Несмотря на различия в показателях, согласно классификации, отраженной в ГОСТ 30108-94, все исследуемые в работе техногенные продукты не превышают допустимый показатель ЕРН (370 Бк/кг) и, таким образом, соответствуют первому классу радиационной безопасности и разрешены к применению в любых строительных работах без ограничений.

Кроме того, в рамках исследования определены некоторые базовые физико-механические характеристики исследуемых промышленных отходов (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Физико-механические характеристики исследуемых промышленных отходов: металлургических шлаков и цитрогипса

Отход (производитель)	Параметр	
	Истинная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /кг
Новолипецкий МК	2820	310
Новотроицкий МК	2910	305
ОЭМК	2870	282
Цитрогипс	2360	306

Анализируя полученные данные полнопрофильного РФА (рисунок 3.4, таблица 3.5), профили доменных гранулированных шлаков Новолипецкого и Новотроицкого отчетливо демонстрируют наличие гало (рисунок 3.4, *а, б*) которое отвечает за присутствие в этих компонентах рентгеноаморфной составляющей. В свою очередь, на рентгеновском профиле шлака ОЭМК аналогичное гало не прослеживается (рисунок 3.4, *в*).

Количественный полнопрофильный РФА-анализ (таблица 3.5) позволил установить наличие и концентрацию присутствующих в составе исследуемых металлургических шлаков кристаллических минеральных образований и рентгеноаморфной фазы.

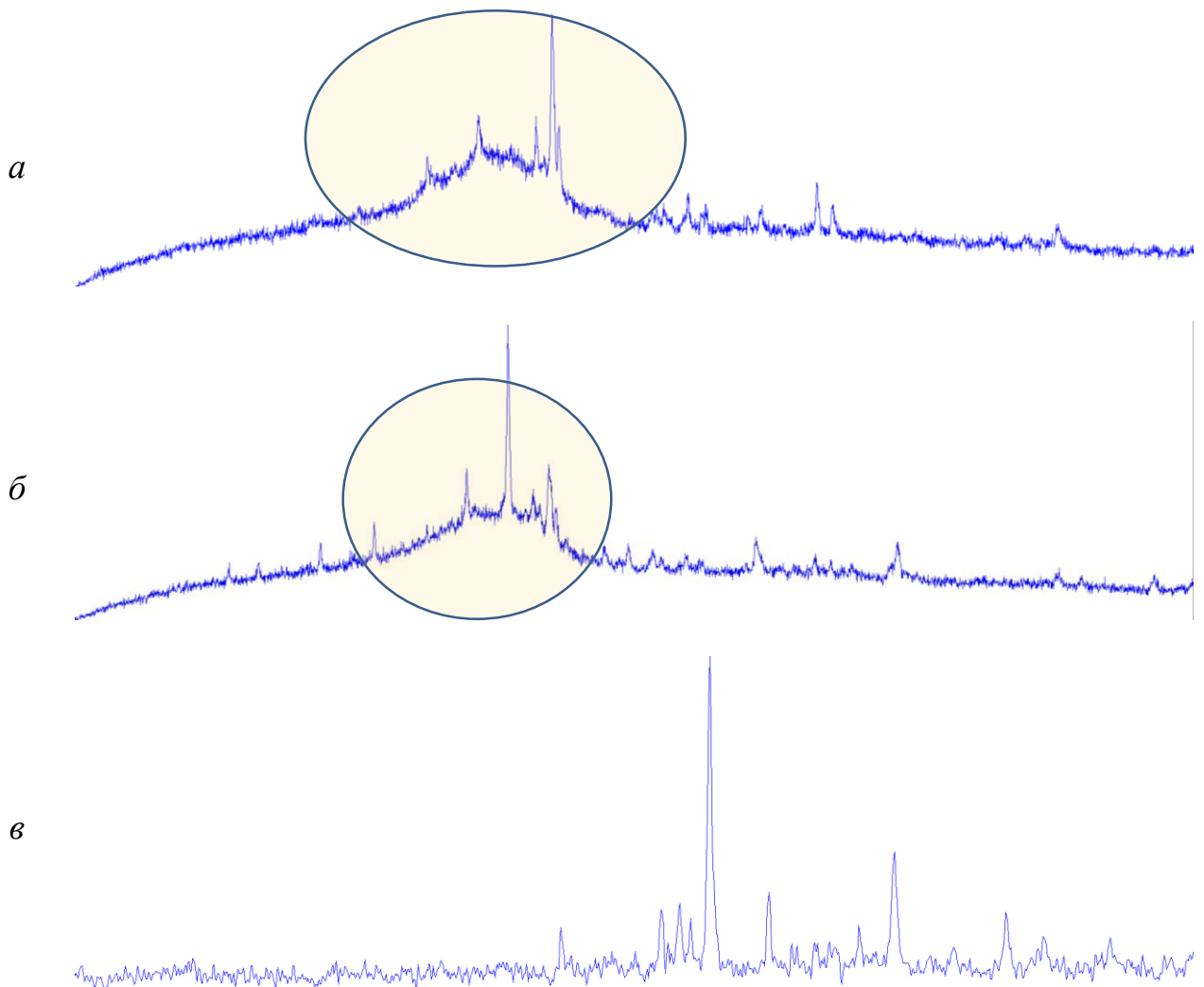


Рисунок 3.4 – РФА-профили исследуемых металлургических шлаков: а) Новолипецкого; б) Новотроицкого; в) ОЭМК

Так, минеральные составы доменных гранулированных шлаков выглядят следующим образом:

– Новолипецкий: мервинит – 46,1 %; кальцит – 9,1; кварц – 3,4; рентгеноаморфная фаза – 41,4;

– Новотроицкий: мервинит – 19,9%; окерманит – 42,8%; рентгеноаморфная фаза – 37,2%.

В свою очередь, минералогический состав шлака ОЭМК представлен мервинитом (7,9 %), кальцитом (4,4 %), кварцем (2,3 %), окерманитом (9,6 %),

$\text{Ca}_2\text{SiH}_2\text{O}_5$ (19,4 %), $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (16,7 %), вюститом (24,7 %); магнетитом (9,5 %); рентгеноаморфной фазой (менее 5 %).

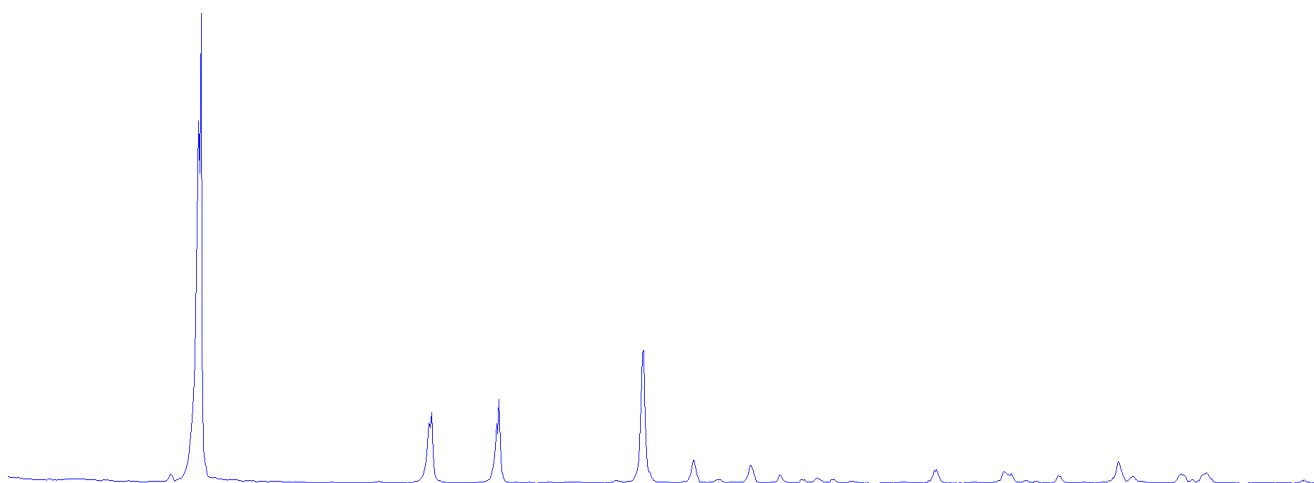


Рисунок 3.5 – РФА-профиль цитрогипса

Одной из важнейших отличительных особенностей шлака ОЭМК, является значительное содержание Fe-содержащих фаз: вюстита и магнетита.

Таблица 3.5 – Минерально-фазовый состав исследуемых металлургических шлаков

Минеральный состав, вес.%	Шлак (производитель)		
	Новолипецкий МК	Новотроицкий МК	ОЭМК
Мервинит ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)	46,1	19,9	7,9
Кальцит (CaCO_3)	9,1	–	4,4
Кварц	3,4	–	2,3
Окерманит ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)	–	42,8	9,6
$\text{Ca}_2\text{SiH}_2\text{O}_5$	–	–	19,4
$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	–	–	16,7
Вюстит (FeO)	–	–	24,7
Магнетит (Fe_2O_3)	–	–	9,8
Рентгеноаморфная фаза	41,4	37,2	< 5

Полученные аналитические данные свидетельствуют о потенциальной возможности применения исследуемых доменных гранулированных шлаков в качестве реакционно активного компонента в вяжущих щелочной активации.

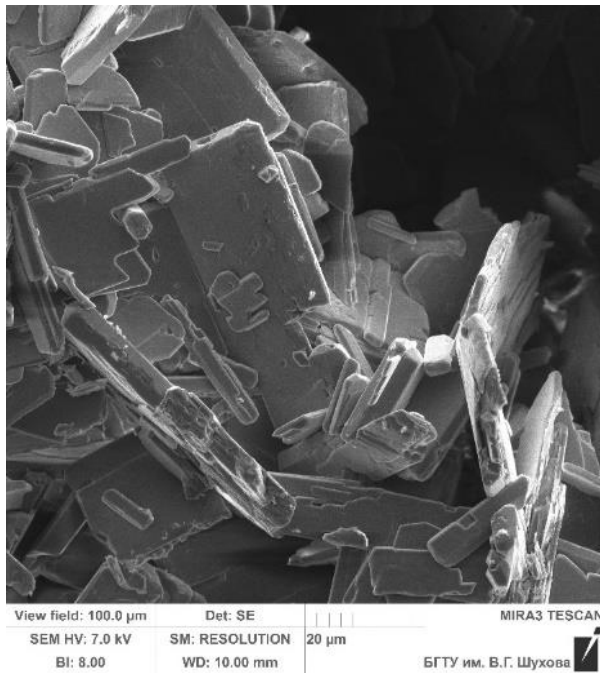
Анализ рентгенограммы цитрогипса (рисунок 3.5) позволил выявить преобладающую долю в его составе двухводного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Отражений иных фаз на РФА-профиле обнаружено не было. Острые дифракционные пики на рентгеновском профиле цитрогипса указывают на хорошо кристаллизованные фазы в образце.

3.3. Микроструктурные и морфологические особенности твердофазного техногенного сырья

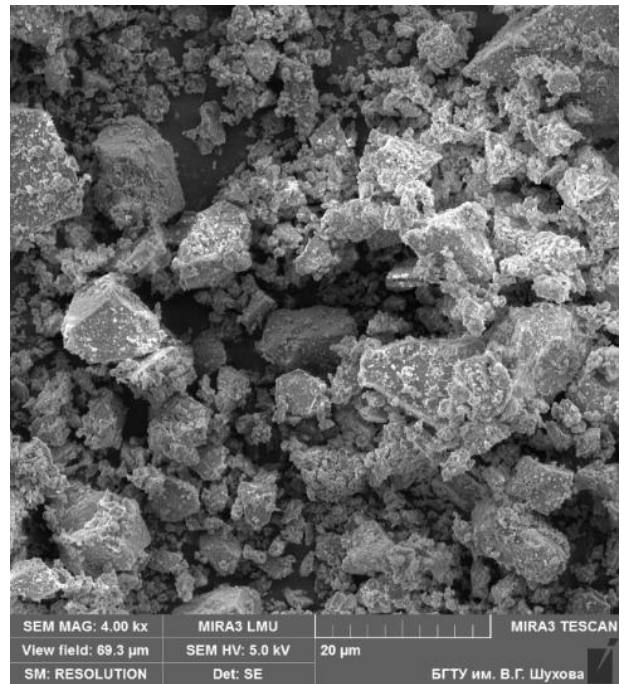
Структурно-морфологические параметры зерен и их конгломератов для исследуемых твердофазных минеральных отходов были проанализированы с использованием РЭМ-анализа. Так, согласно РЭМ-изображениям (рисунок 3.6 *а*), цитрогипс, используемый в качестве гипсосодержащего техногенного компонента, в значительной степени состоит из хорошо развитых зерен пластинчатой формы. Кроме того, в общей массе пластинок также отчетливо прослеживается присутствие призматических зерен, однако, в значительно меньшем количестве. Важно отметить, что высокая степень развитости поверхности зерен цитрогипса во многом может быть вызвано непосредственным влиянием окружающей среды в процессе естественного хранения отвалов отхода.

В тоже время, оценка структурно-морфологических особенностей зерен исследуемых представителей доменных гранулированных шлаков Новолипецкого (рисунок 3.6, *б*) и Новотроицкого (рисунок 3.6, *в*) металлургических комбинатов продемонстрировала, что зерна первого представителя характеризуются меньшим размером по сравнению со вторым.

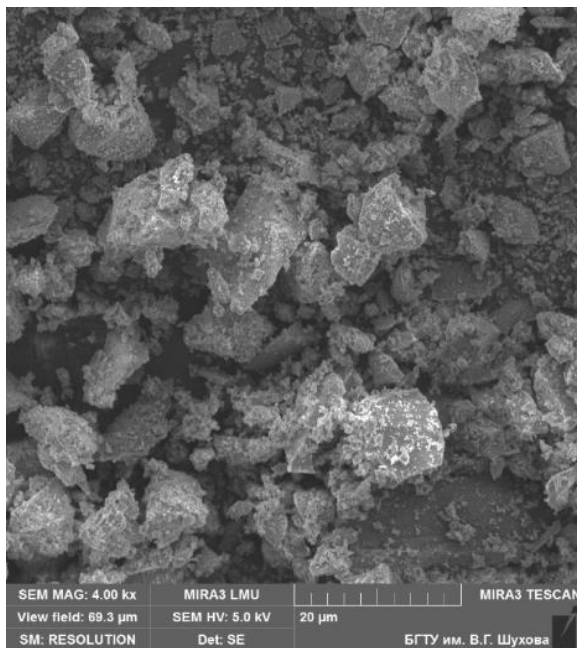
а



б



в



г

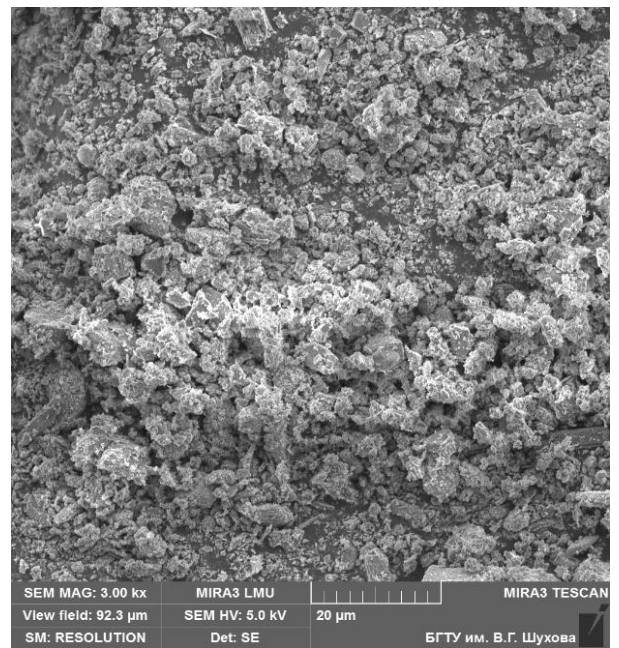


Рисунок 3.6 – Микроструктура сырьевых техногенных компонентов: а) цитрогипса; б) Новолипецкого доменного гранулированного шлака; в) Новотроицкого доменного гранулированного шлака; г) шлака ОЭМК

Это связано с тем, что в составе Новолипецкого шлака присутствует бóльшая доля мелких пылеобразных частиц, которые выступают в качестве поверхностного слоя для зерен и агрегатов бóльшего размера.

Морфологический характер частиц в широком диапазоне размеров преимущественно представляет собой пейзаж, где преобладают зерна в виде кубов и пластинок. Важно отметить, что пластинчатая морфология, как правило, характерна для зерен более мелкой фракции (в случае обоих представителей металлургических шлаков).

Шлак ОЭМК (рисунок 3.6 *з*) морфологически представлен призматическими частицами, размером до 4 мкм, и пластинчатыми трапециевидными частицы со средним размером в 5 мкм по диагонали.

3.4. Оценка размолоспособности и дисперсно-гранулометрических параметров техногенных представителей твердофазного сырья

Согласно фотографиям, представленным на рисунке 3.3, Новотроицкий доменный гранулированный шлак характеризуется более широким распределением зерен по размерам по сравнению с Новолипецким шлаком, с содержанием значительной доли более мелких частиц с размером менее 2 мм. В составе Новолипецкого шлака более мелкой фракции (менее 2 мм) визуально не наблюдается.

Для более точной и количественной оценки гранулометрии шлаков был проведен их рассев по фракциям согласно методике, представленной в ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний» [126].

Частные остатки (a_i) определяли по формуле (3.1):

$$a_i = \frac{100 \cdot m_i}{m_0}, \quad (3.1)$$

где m_0 – масса навески, г;

m_i – масса остатка на i -том сите, г.

полный остаток на каждом сите (A_i) определяли в процентах по формуле (3.2):

$$A_i = a_{2.5} + a_{1.25} + \dots + a_i \quad (3.2)$$

где $a_{2.5}$, $a_{1.25}$, a_i – частные остатки на соответствующих ситах.

Модуль крупности песка (M_k) без зерен размером крупнее 5 мм определяли по формуле (3.3):

$$M_k = \frac{A_{2.5} + A_{1.25} + A_{0.63} + A_{0.315} + A_{0.16}}{100} \quad (3.3)$$

где $A_{2.5}$, $A_{1.25}$, $A_{0.63}$, $A_{0.315}$, $A_{0.16}$ – полные остатки на сите с круглыми отверстиями диаметром 2,5 мм и на ситах с сетками № 1,25; 063; 0315; 016 соответственно, %.

По результатам проведенного анализа были получены данные зернового состава и модуля крупности исследуемых шлаков и цитрогипса, представленные в таблице 3.6.

Поскольку характер гранулометрического распределения зерен для шлака ОЭМК и цитрогипса заметно отличается от доменных гранулированных шлаков, визуализация их гранулометрического распределения отражена отдельно, на рисунке 3.8.

Для более наглядного представления полученных данных гранулометрического состава для исследуемых шлаков и цитрогипса представлены кривые просеивания (рисунки 3.7 и 3.8).

Таким образом, визуальный и расчетный (рассев по ситам) гранулометрический анализы показали преобладающее количество крупноразмерных частиц (фракции 1.25, 2.5 и 5) в составе шлаков в исходном состоянии (более 70 %, 60 % и 28 % для Новоліпецкого и Новотроїцкого шлаков, и шлака ОЭМК, соответственно).

Таблица 3.6 – Зерновые составы и модуль крупности исследуемых шлаков и цитрогипса

Наименование остатка	Остатки, % по массе, на ситах								Модуль крупности, Мк
Новолипецкий доменный гранулированный шлак									
№ сита	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.08	<0.08	3,47
Частный, г	0.8	4.3	171.6	26.5	35.4	7.6	2.3	0.3	
Частный, % мас	0.3	1.7	68.6	10.5	14.1	3	0.9	0.1	
Полный, % мас	0.3	2	70.6	81.1	95.2	98.2	99.1	99.2	
Новотроицкий доменный гранулированный шлак									
№ сита	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.08	<0.08	3,28
Частный, г	5.8	5.9	156.5	43.3	55	15.2	4.25	1.7	
Частный, % мас	2.3	2	54.2	15	19	5.2	1.4	0.6	
Полный, % мас	2.3	4.3	58.5	73.5	93.5	97.7	99.1	99.7	
Шлак ОЭМК									
№ сита	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.08	<0.08	1,83
Частный, г	29,1	24,9	28,8	33,6	17,1	31,2	21,9	36,6	
Частный, % мас	9,7	8,3	9,6	11,2	5,7	10,4	7,3	12,2	
Полный, % мас	9,7	18	27,6	38,8	44,5	54,9	62,2	74,4	
Цитрогипс									
№ сита	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.08	<0.08	2,12
Частный, г	48,3	26,7	22,2	31,5	27,6	26,8	112,2	4,8	
Частный, % мас	16,1	8,8	7,3	10,4	9,2	8,8	37,4	1,6	
Полный, % мас	16,1	24,9	32,2	42,6	51,8	60,6	98	99,6	

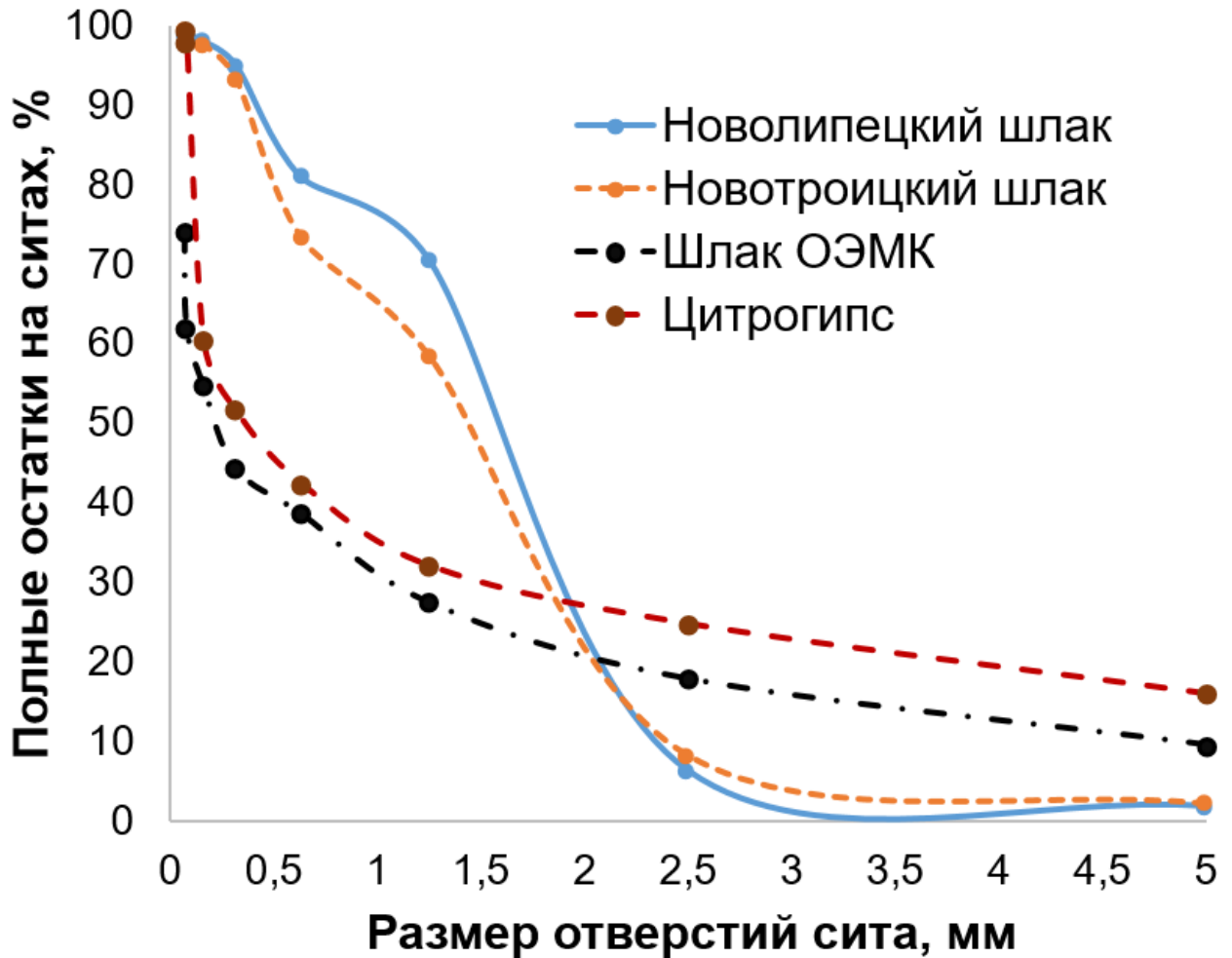


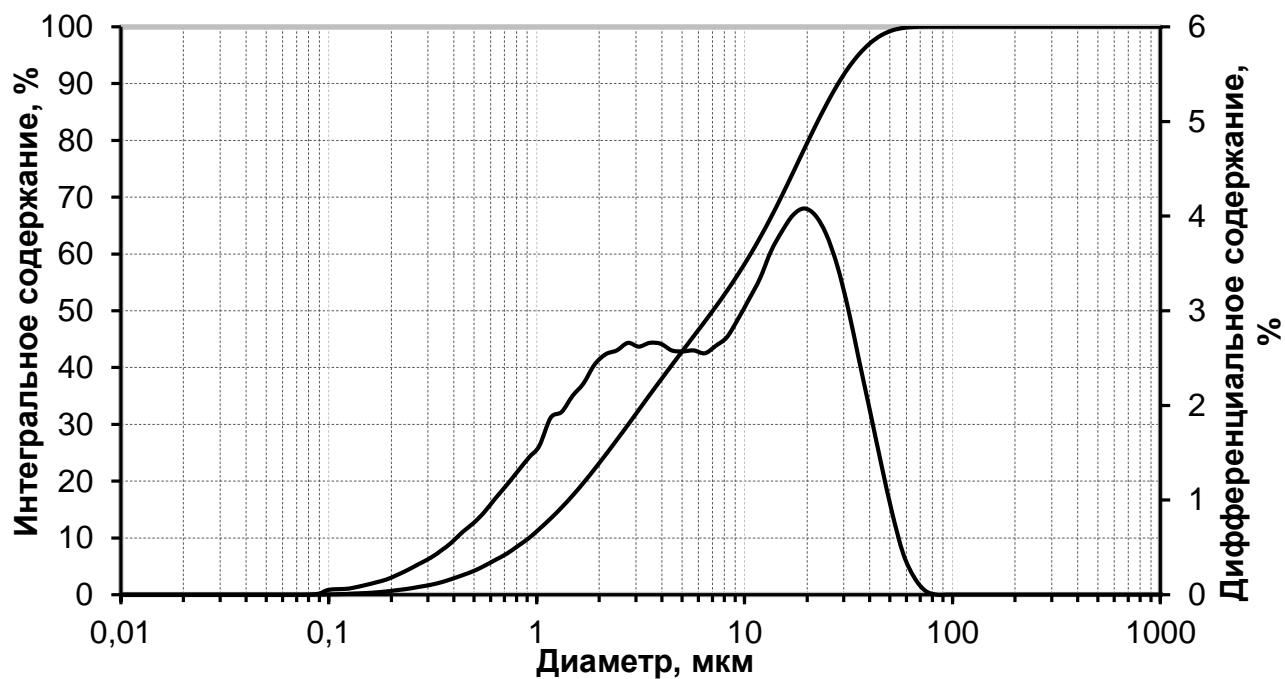
Рисунок 3.7. – Кривые просеивания для исследуемых доменных гранулированных шлаков и цитрогипса

В связи с этим, для проведения дальнейших исследований, направленных на получение вяжущих систем, исследуемые металлургические шлаки были подвержены помолу в шаровой лабораторной мельнице с целью обеспечения эффективной удельной поверхности с точки зрения энергозатрат на помол, а также повышения реакционной активности шлаков как основных вяжущих компонентов в системе.

Для выявления эффективной удельной поверхности для трех видов шлаков была проведена кинетика помола (рисунок 3.9).

Динамика кривых помола шлаков (рисунок 3.9) показывает схожую тенденцию равномерного повышения дисперсности при увеличении длительности помола, которая проявляется до 40 минут.

а



б

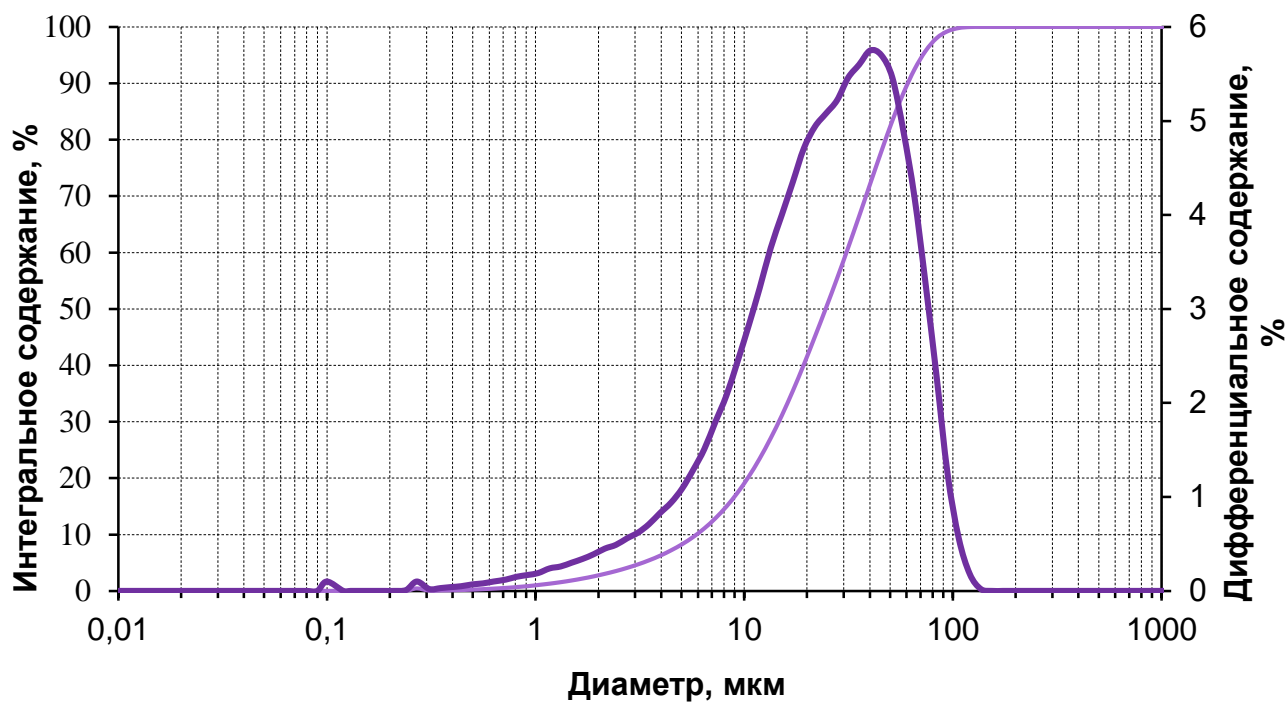


Рисунок 3.8 – Гранулометрическое распределение частиц по размерам:

а) – молотого шлака ОЭМК; б) – цитрогипса

Дальнейшее увеличение помола происходит скачкообразно с заметным выполаживанием после 60 минут помола – для Новолипецкого шлака, после 70 минут помола – для Новотроицкого шлака, после 50 минут для шлака ОЭМК.

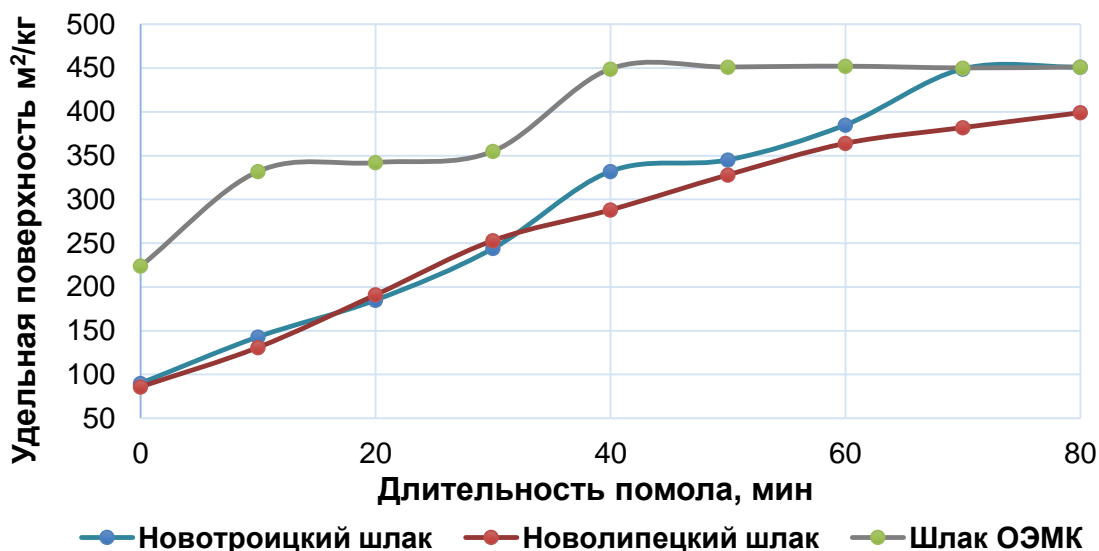


Рисунок 3.9 – Кинетика помола исследуемых металлургических шлаков

Также следует отметить, что если в течение первых 60 минут помола значения удельных поверхностей шлаков практически одинаковы, то после 69 минут помола Новотроицкий шлак демонстрирует более высокую размолоспособность (4510 см²/г после 80 минут помола) по сравнению с Новолипецким шлаком (3988 см²/г после 80 минут помола).

Но во всех случаях дальнейшее увеличение длительности помола технически и экономически нецелесообразно.

На основании результатов кинетики помола произведена оценка устойчивости исследуемых шлаковых компонентов к воздействию внешнего механического воздействия: установлен следующий последовательный ряд с тенденцией на увеличение размолоспособности: Новолипецкий шлак → Новотроицкий шлак → Шлак ОЭМК.

3.5. Выводы

На этом этапе исследования осуществлен комплексный анализ базовых характеристик используемых видов алюмосиликатного сырья – металлургических шлаков разного производства, и представителя гипсосодержащих техногенных компонентов – цитрогипсового сырья.

Среди изучаемых параметров отмеченного сырья – структурно-морфологические, дисперсно-гранулометрические, радиационные, а также механические и физические, такие как истинная плотность, удельная поверхность и размолоспособность.

На основании полученных аналитических данных оценена потенциальная эффективность комплексного использования системы «металлургический шлак – щелочной активатор – гипсосодержащий компонент» в составе шлакощелочного вяжущего.

Выявлено, что исследуемые в работе техногенные продукты: металлургические шлаки и цитрогипс, не превышают допустимый показатель ЕРН и могут быть применены в любых строительных работах без ограничений.

На основании результатов кинетики помола произведена оценка устойчивости исследуемых шлаковых компонентов к воздействию внешнего механического воздействия: установлен следующий последовательный ряд с тенденцией на увеличение размолоспособности: Новолипецкий шлак → Новотроицкий шлак → Шлак ОЭМК.

4 ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ВЯЖУЩЕГО

Большой объем исследований и полученных ранее экспериментальных данных позволяет с высокой долей уверенности говорить о том, что одну из ключевых ролей при синтезе щелочеактивированных вяжущих, цементов и бетонов играет щелочной компонент или активатор, который, собственно, и является инициатором всех структурообразующих процессов в твердеющей системе. Эффективность и качество синтезируемого щелочеактивированного материала определяют разные характеристики активатора, например, такие как химический состав (CaOH_2 , NaOH , KOH , Na_2SiO_3 и т.д.) [78], концентрация [127], способ его введения в систему и т.д. Эти основные характеристики щелочного активирующего компонента напрямую зависят от твердофазной составляющей, которая подвергается активации. Классическими представителями твердой фазы в материалах щелочной активации считаются, в первую очередь, промышленные отходы: металлургические шлаки и золы, топливные шлаки, золы и золы-уноса [128-130].

4.1. Оценка реакционной способности металлургических шлаков и цитрогипса как компонентов шлакощелочного вяжущего

Проведенный в главе 3 комплексный анализ используемых в диссертационной работе промышленных отходов позволил, в первом приближении, установить пригодность их применения для синтеза гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего. Однако, среди ключевых параметров для систем гидравлического твердения принято использовать целый ряд косвенных расчетных показателей гидравлической активности, среди которых следует выделить некоторые качественные характеристики, такие как: модуль оснóвности (M_o), модуль активности (M_a), согласно [131], и коэффициент качества (K_k), согласно ГОСТ 3476–2019 [132] (для доменных гранулированных шлаков, при

содержании $MgO > 10$ %). Также согласно классификации П.П. Будникова, упомянутые показатели рассчитаны по формулам (4.1), (4.2), (4.3) и (4.4), соответственно.

$$M_0 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (4.1)$$

$$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (4.2)$$

$$K_k = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10)}, \text{ при содержании } MgO > 10 \% \\ \text{или} \quad (4.3)$$

$$K_k = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2}, \text{ при содержании } MgO < 10 \%$$

$$K_{k(Буд)} = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO} \quad (4.4)$$

Полученные расчетные данные для металлургических шлаков отражены в таблице 4.1.

Анализ химического состава (таблица 3.1, глава 3.2) используемых металлургических шлаков позволил расчетным путем (формулы (4.1)–(4.3)), выявить количественные характеристики степени их пригодности с точки зрения гидравлической активности и классифицировать их следующим образом:

– Новолипецкий шлак: по модулю основности M_0 (1,04) – основной; по модулю активности M_a (0,2) – низкой активности; по коэффициенту качества K_k (1,42) – 3 сорта; по коэффициенту качества $K_{k(Буд)}$ (1,45) – низкой активности;

– Новотроицкий шлак: по модулю основности M_0 (1,16) – основной; по модулю активности M_a (0,16) – низкой активности; по коэффициенту качества K_k (1,50) – 2 сорта; по коэффициенту качества $K_{k(Буд)}$ (1,50) – низкой активности;

Таблица 4.1 – Некоторые косвенные показатели гидравлической активности исследуемых металлургических шлаков

Шлак (производитель)	Индикатор гидравлической активности			
	Модуль оснóвности, M_o	Модуль активности, M_a	Коэффициент качества, K_k	
			согласно ГОСТ 3476– 2019	согласно классификации П.П. Будникова
Новолипецкий МК	1,04	0,20	1,42	1,45
Новотроицкий МК «Уральская сталь»	1,16	0,16	1,5	1,50
ОЭМК	1,84	0,18	–	2,26

– Шлак ОЭМК: по модулю оснóвности M_o (1,84) – основной; по модулю активности M_a (0,18) – низкой активности; по коэффициенту качества $K_{k(Буд)}$ (2,26) – высокой активности.

Согласно [131], для шлаков с модулем оснóвности (M_o) > 1 могут применяться все щелочные соединения или их смеси, дающие в воде щелочную реакцию. Для шлаков, где $M_o < 1$, как правило, применяются только едкие щелочи и щелочные силикаты с силикатным модулем 0,5–2.

Согласно существующим закономерностям [133], гидравлическая активность доменных шлаков с увеличением значения модуля оснóвности M_o и, в большей степени, модуля активности M_a , возрастает.

В соответствии с этим утверждением рассматриваемые металлургические шлаки, согласно их химическому составу, могут быть проранжированы в следующей последовательности по мере увеличения их гидравлической активности:

– по модулю оснóвности M_o : Новолипецкий шлак (1,04) → Новотроицкий шлак (1,16) → Шлак ОЭМК (1,84);

– по модулю активности M_a : Новотроицкий шлак (0,16) → Шлак ОЭМК (0,18) → Новолипецкий шлак (0,20);

– по коэффициенту качества $K_{к(Буд)}$: Новолипецкий шлак (1,45) → Новотроицкий шлак (1,50) → Шлак ОЭМК (2,26).

Анализируя полученные последовательности, напрашивается вывод об отсутствии единой закономерности и, как следствие, взаимосвязи между химическим составом шлаков и их косвенными показателями гидравлической активности.

4.1.1. Определение гидравлической активности металлургических шлаков и цитрогипса

На данном этапе работы была оценена реакционная способность рассматриваемых техногенных твердофазных компонентов по отношению к воде, как показателя их гидравлической активности, посредством определения прочностных характеристик консолидированных составов вяжущих на их основе. Это позволит выявить эффективность применения воды в качестве активирующего агента, а также дальнейшего изучения эффективности использования щелочеобразующих веществ как активирующих сред для применяемых в исследовании металлургических шлаков и цитрогипса.

С этой целью были заформованы экспериментальные составы «техногенный отход – вода» в формы-кубики 50×50×50 мм и оставлены для твердения и набора прочности в естественных лабораторных условиях до момента испытания (температура 23 ± 2 °С; относительная влажность – 33 ± 2 %). Испытания затвердевших образцов на определение их компрессионной прочности определяли в возрасте 28 суток (таблица 4.2).

Согласно данным таблицы 4.2, рассматриваемые шлаки демонстрируют разную реакционную способность по отношению к воде (составы №1, №№ 6) с тенденцией к увеличению этого параметра в следующей последовательности: Шлак ОЭМК (3,11 МПа) → Шлак Новотроицкого МК «Уральская сталь» (6,44 МПа) → Шлак Новолипецкого МК (7,93 МПа).

Таблица 4.2 – Составы и прочностные свойства вяжущей системы «техногенный отход – вода»

№ состава	Сырьевые компоненты			Предел прочности при сжатии в 28- суточном возрасте, МПа
	Металлургический шлак	Цитрогипс	H ₂ O	
Новолипецкий МК				
1	+		+	7,93
2	+	+	+	10,37
3*	–	+	+	9,12
Новотроицкий МК «Уральская сталь»				
4	+	–	+	6,44
5	+	+	+	8,38
ОЭМК				
6	+		+	3,11
7	+	+	+	5,56

*Система «цитрогипс – вода», без содержания шлаковой составляющей

Аналогичный последовательный ряд отслеживается и в составах, содержащих добавку цитрогипса (составы №2, №5, №7). Таким образом, шлак ОЭМК проявляет наименьшую гидравлическую активность среди рассматриваемых шлаков.

Кроме того, установлено некоторое увеличение показателя прочности на сжатие в системе «шлак – цитрогипс – вода» (составы №2, №5, №7) по сравнению с системами «шлак – вода» (составы №1, №4, №6) и «цитрогипс – вода» (состав №3).

Это может быть связано с тем, что гипсовый компонент, обладающий самостоятельными вяжущими свойствами способен формировать как самостоятельные прочные структуры, а также проявлять синергетический эффект совместно с металлургическим шлаком (в данном случае, с доменными гранулированными представителями) и водой, обеспечивая тем самым дополнительное упрочнение формирующегося каркаса в твердеющей композиции.

Кроме того, содержание в составе цитрогипса щелочных катионов Ca²⁺ обеспечивающих наличие щелочного активирующего агента в системе дает

потенциальную возможность сокращения дополнительного введения щелочного активатора извне.

В целом, анализ данных по прочности для исследуемых составов продемонстрировал крайне низкие показатели, что позволяет идентифицировать слабую активирующую способность воды по отношению к трем исследуемым металлургическим шлакам.

4.1.2. Определение реакционной способности металлургических шлаков в условиях щелочной активации

Следующий этап исследования посвящен определению реакционной способности рассматриваемых металлургических отходов под действием щелочной активирующей среды как модельной компонентной комбинации в щелочеактивированной (в частности, шлакощелочной) вяжущей системе [134].

Для возможности реализации экспериментальной части этого исследования был использован точечный обзорный анализ существующих и наиболее распространённых щелочных активирующих компонентов, применяемых в шлакощелочных вяжущих, который лег в основу подбора активаторов для рассматриваемых металлургических шлаков.

Так, согласно результатам исследований [135], по сравнению с сульфатом натрия, гидроксидом натрия и карбонатом натрия в качестве активаторов, силикат натрия (жидкое стекло) может активировать доменный гранулированный шлак с бóльшей эффективностью, с точки зрения формирования структуры и эксплуатационных свойств шлакощелочного материала.

В работе [136] представлены результаты, подтверждающие возможность активации шлака гидроксидом кальция с обеспечением прочностных показателей вяжущего до 22 МПа. Однако, применение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ совместно с другими щелочными компонентами, такими как Na_2SiO_3 или Na_2CO_3 , позволяют сформировать более прочную структуру (26–28 МПа).

В исследовании [137] было рассмотрено влияние совместного использования Na_2CO_3 и гипсосодержащего отхода, образующегося при производстве ангидрита в шлакощелочном вяжущем на основе доменного гранулированного шлака.

Результаты исследования продемонстрировали, что введение гипсосодержащего отхода в систему «шлак – Na_2CO_3 » позволяет более чем в 2 раза повысить прочностные показатели твердеющей вяжущей системы по сравнению с безгипсовым аналогом.

Таким образом, на основании обзорной аналитики для проведения эксперимента были отобраны следующие активирующие вещества: NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 . Прочностные показатели составов шлакощелочных вяжущих на их основе отражены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Составы и прочностные свойства вяжущей системы «металлургический шлак – щелочной активатор»

Металлургический шлак (производитель)	Предел прочности при сжатии, МПа			
	Щелочной активатор			
	NaOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2SiO_3	Na_2CO_3
Новолипецкий МК	71,80	11,90	84,5	63,20
Новотроицкий МК АО «Уральская сталь»	60,73	9,71	56,25	41,70
ОЭМК	24,29	3,89	54,30	9,38

Результаты модельных составов шлакощелочных вяжущих (таблица 4.3) позволяют отследить следующие закономерности:

– наиболее предпочтительным щелочным активатором для рассматриваемых представителей доменных гранулированных шлаков выступает метасиликат натрия (Na_2SiO_3 : 84,5 МПа и 56,25 МПа) и едкий натрий (NaOH : 71,80 МПа и 60,73 МПа), а для электрометаллургического шлака – метасиликат натрия (Na_2SiO_3 : 54,3 МПа);

– наименьшую активирующую способность по отношению к трем представителям металлургических шлаков проявляет гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) со значениями компрессионной прочности в диапазоне 3,89–11,90 МПа;

– наиболее высокую реакционную способность в однокомпонентной щелочной среде проявляет шлак Новолипецкого МК, а наименьшую – шлак ОЭМК.

Однако, данные закономерности выявлены для шлакощелочных составов вяжущих, с использованием монокомпонентных активаторов. При этом, необходимо учитывать, что активирующая способность того или иного активатора определяется общей стехиометрией системы, которая в значительной степени определяется также химическим составом используемого шлака. Кроме того, наиболее любопытными в аспекте экономичности и экологичности являются менее реакционноспособные, но менее агрессивные и более доступные щелочные активаторы: карбонат натрия Na_2CO_3 , и гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом, с учетом гидравлической способности, а также присутствия в составе преобладающей доли Ca^{2+} катионов, используемый в работе гипсосодержащий отход – цитрогипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) был рассмотрен с позиции как самостоятельного активатора, так и в качестве составного компонента в комплексном активаторе.

В связи с этим, следующим этапом исследования было изучена эффективность применения комплексного активирующего агента из Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на прочностные показатели шлакощелочных вяжущих (таблица 4.4).

Приведенный комплекс прочностных показателей на сжатие (таблица 4.4) для шлакощелочных вяжущих систем различного состава позволяет отметить следующие наблюдения:

– наиболее высокие показатели прочности на сжатие характерны для составов вяжущего на основе доменного гранулированного шлака Новолипецкого МК;

– для обоих представителей доменных гранулированных шлаков наиболее эффективным с позиции прочности структурного каркаса продемонстрировал себя комплексный активатор состава « $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ »; а для шлака

ОЭМК – наилучшим образом себя проявил комплексный активатор состава « $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ».

Таблица 4.4 – Прочностные характеристики шлакощелочного вяжущего в зависимости от состава

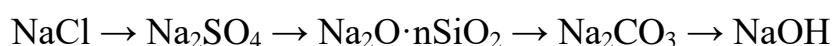
№ состава	Компонентный состав				Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа
	Шлак	Цитрогипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Карбонат натрия Na_2CO_3	Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
на основе шлака Новолипецкого МК					
1	+	–	–	–	7,90
2	+	+	–	–	10,37
3	+	–	+	–	63,20
4	+	+	+	–	28,73
5	+	–	–	+	11,90
6	+	+	–	+	14,46
7	+	+	+	+	59,02
на основе шлака Новотроицкого МК					
1	+	–	–	–	6,44
2	+	+	–	–	8,38
3	+	–	+	–	41,70
4	+	+	+	–	13,9
5	+	–	–	+	9,71
6	+	+	–	+	12,98
7	+	+	+	+	38,36
на основе шлака ОЭМК					
1	+	–	–	–	3,11
2	+	+	–	–	5,56
3	+	–	+	–	9,38
4	+	+	+	–	8,68
5	+	–	–	+	3,89
6	+	+	–	+	4,94
7	+	+	+	+	7,88

Таким образом, на основании анализа экспериментальных результатов исследований, отраженных в пунктах 4.1.1. и 4.1.2, несмотря на схожий химический состав, наибольшей реакционной способностью с заметным отрывом по прочностям в сторону больших значений (по сравнению с вяжущими составами на основе шлака ОЭМК) отличается доменный гранулированный шлак Новолипецкого МК (как в водной, так и щелочной средах). Поэтому дальнейшие исследования в рамках этой диссертационной работы будут проводиться с использованием металлургического шлака данного производителя.

4.2. Взаимосвязь природы и состава щелочного активирующего агента с ключевыми эксплуатационными характеристиками шлакощелочных вяжущих систем

Согласно полученным экспериментальным данным (таблица 4.4), наиболее высокими показателями по прочности на сжатие характеризуется состав № 3 шлакощелочного вяжущего (таблица 4.4), где в качестве активирующего агента используется карбонат натрия Na_2CO_3 (63,2 МПа).

Этот факт находит подтверждение в исследовании [138], где установлено влияние соединений натрия на прочность минералов шлаков C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в следующем последовательном ряду по мере увеличения воздействия:



Авторы исследования [138] объясняют это тем, что наличие катионов щелочных металлов (по сравнению с щелочноземельными металлами) интенсифицирует разрушение и гидролитическое растворение шлакового стекла, образование щелочных гидроалюмосиликатов и создание среды, способствующей образованию и высокой устойчивости низкоосновных С-S-H фаз. Малая растворимость новообразований, стабильность структуры во времени являются решающими условиями долговечности шлакощелочного камня.

Однако, известно, что для подобного рода составов характерны весьма продолжительные сроки схватывания при твердении в естественно влажных условиях.

В то же время, комбинация активирующих компонентов в составе № 7 (таблица 4.4) демонстрирует второе значение по прочности (59,02 МПа, что на 6,6 % ниже, чем у состава № 3). Но, при этом вяжущая система демонстрирует значительно более короткие сроки схватывания, что является более благоприятным, с точки зрения технологического процесса получения материалов и изделий на основе шлакощелочных вяжущих.

В этой связи следующий этап исследования посвящён изучению прочностных характеристик вяжущей системы «доменный гранулированный шлак – комплексный щелочной активатор $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » при разных комбинациях соотношений в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

С этой целью для проведения экспериментальных изысканий были составлены две матрицы планирования, отраженные в таблицах 4.5 и 4.6.

На основании разработанных матриц планирования были построены графические зависимости с использованием программы статистической обработки SigmaPlot, представленные в виде трехмерных поверхностей отклика при $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{const}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{const}$ на рисунках 4.1 и 4.2 соответственно.

Согласно полученным номограммам рисунка 4.1, при неизменном содержании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в вяжущей системе, наиболее оптимальное комбинирование входных параметров: концентрации Na_2CO_3 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в составе комплексного щелочного активатора, обеспечивающих наиболее высокие показатели прочности на сжатие, следующее:

- в возрасте 7 суток: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 5-6,5\%$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 8-10\%$ (рис. 4.1, а);
- в возрасте 28 суток: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 6,5-8\%$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 10-12\%$ (рис. 4.1, б).

Таким образом, при увеличении длительности твердения, оптимальные концентрации Na^+ и Ca^{2+} компонентов в вяжущей матрице смещаются в сторону больших значений.

Таблица 4.5 – Матрица планирования эксперимента для щелочеактивированных вяжущих при $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{const}$

Факторы варьирования эксперимента		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	-1	0	1	
Концентрация Na_2CO_3 , %	X_1	3,4	6,8	10,2	3,4
Концентрация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	X_2	5	10	15	5

Таблица 4.6 – Матрица планирования эксперимента для щелочеактивированных вяжущих при $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{const}$

Факторы варьирования эксперимента		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	-1	0	1	
Концентрация Na_2CO_3 , %	X_1	3,4	6,8	10,2	3,4
Концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %	X_2	5	10	15	5

Следует отметить, что увеличение содержания цитрогипса выше оптимального вызывает ухудшение прочностных показателей. Это может быть обосновано тем, что цитрогипс представляет собой растворимую соль. Поэтому ионы, образующиеся при ее растворении, не полностью расходуются в щелочеактивированном вяжущем материале и заполняют поры матрицы в виде свободных ионов, которые способны образовывать нежелательные метастабильные соединения, что негативно сказывается на компрессионной прочности конечного продукта.

Анализ уравнений регрессии, описывающих поверхности отклика (рисунок 4.1), позволил выявить отрицательное влияние увеличения концентрации Na_2CO_3 (в рассматриваемом диапазоне: 3,4–10,2 %) на прочностные характеристики вяжущего после 7 и 28 суток твердения.

В тоже время, увеличение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в системе «доменный гранулированный шлак – Na_2CO_3 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » на 7-е сутки отрицательно влияет на показатели компрессионной прочности, а на 28-е сутки начинает оказывать положительный эффект.

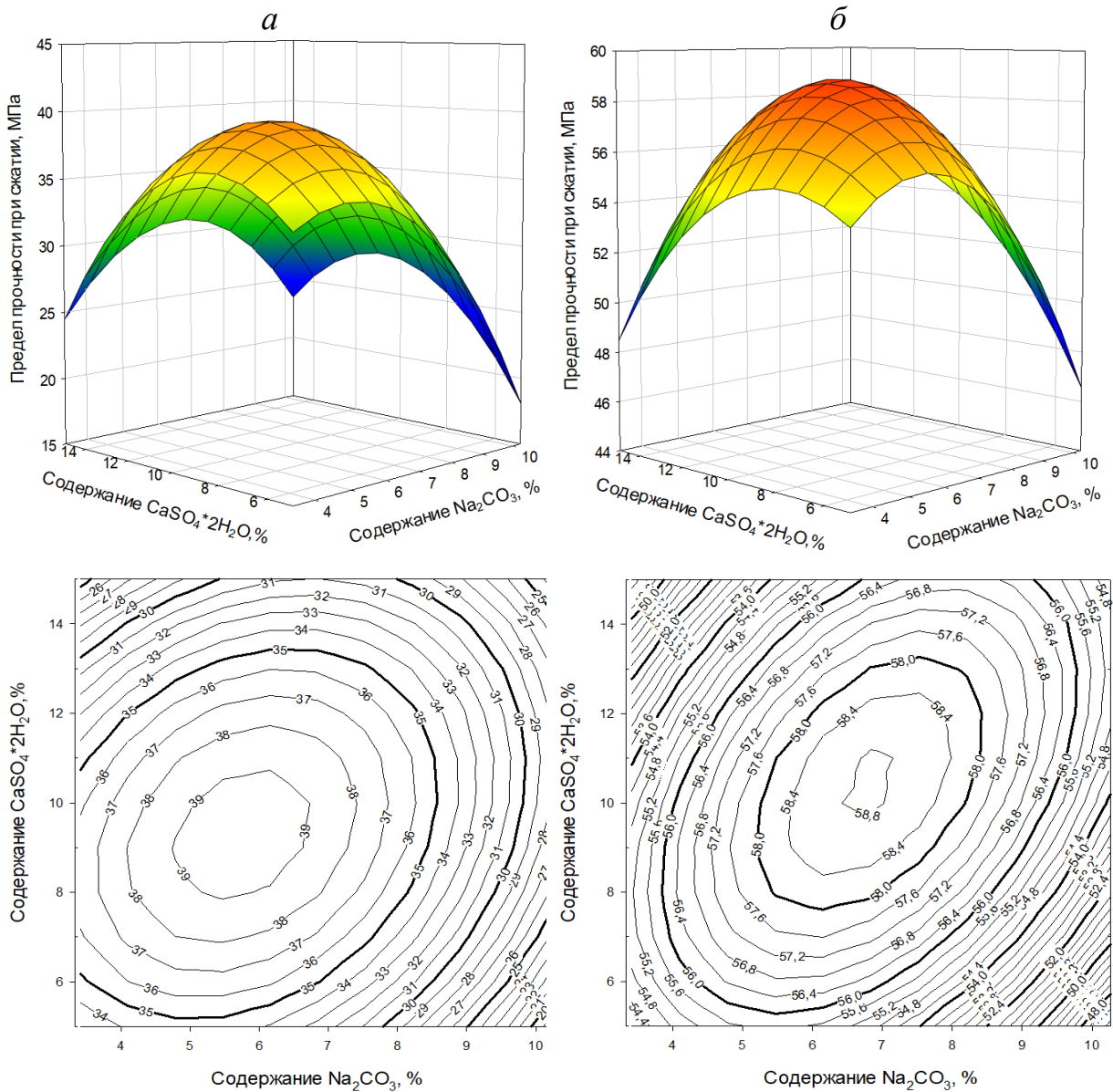
При этом, судя по коэффициентам перед параметром « X_1X_2 » в двух уравнениях совместное действие обоих входных факторов значительно выше, чем их эффект по отдельности, и носит положительный характер. Это позволяет сделать предположение о проявлении ими синергетического эффекта.

Рассчитанные на основании уравнений коэффициенты достоверности аппроксимации демонстрируют значения $R^2 \geq 0,84$ и $0,76$, свидетельствующие об адекватности полученных уравнений регрессии.

Анализ номограмм (рисунок 4.2), отражающих влияние варьирования компонентов Na_2CO_3 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в вяжущей системе «доменный гранулированный шлак – комплексный щелочной активатор « Na_2CO_3 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » при неизменном содержании цитрогипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) позволил выявить отчетливо выраженную разницу в поведении поверхностей отклика в 7-ми и 28-ми суточном возрасте. Если на более ранних сроках твердения (7 суток, рисунок 4.2, а) зависимость прочностных характеристик шлакощелочного вяжущего от разных комбинаций щелочных составляющих в комплексном активаторе носит параболический характер, то на более поздних сроках твердения (28 суток, рисунок 4.2, б) поверхность отклика приобретает преимущественно гиперболическую конфигурацию.

Кроме того, сравнение обеих графических зависимостей, представленных на рисунке 4.2, позволяет выявить тенденцию смещения оптимального содержания Na_2CO_3 в сторону меньших значений при увеличении продолжительности твердения вяжущего: от 5,5–6% (7 суток) до 3,4 % (28 суток).

При этом, концентрация Na_2CO_3 в 28-ми суточном возрасте не обеспечивает пиковое, а лишь максимальное значение предела прочности при сжатии в рассматриваемом диапазоне концентраций Na_2CO_3 .



$$Y = 38,91 - 4,03X_1 - 0,84X_2 - 7,08X_1^2 -$$

$$7,06X_2^2 + 3,50X_1X_2$$

$$R^2 = 0,84$$

7 суток

$$Y = 58,87 - 0,35X_1 + 0,59X_2 - 4,65X_1^2 -$$

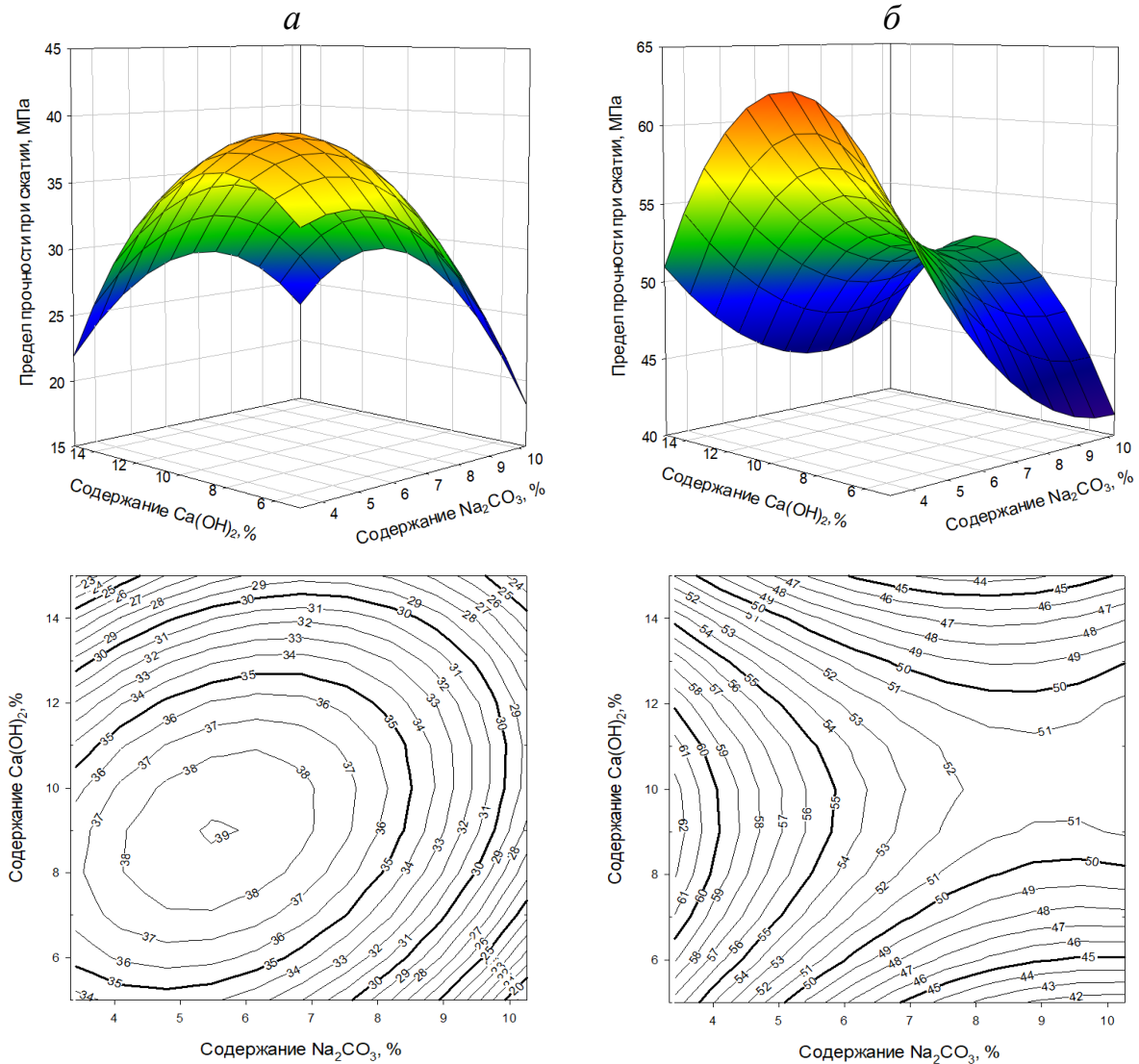
$$3,31X_2^2 + 3,39X_1X_2$$

$$R^2 = 0,76$$

28 суток

Рисунок 4.1 – Влияние концентрации Na_2CO_3 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в составе комплексного щелочного активатора на предел прочности при сжатии шлакощелочного вяжущего (при $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{const}$)

Поэтому, предположительно, оптимальная концентрация этого компонента в вяжущем может иметь более низкое значение. В тоже время оптимальная дозировка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составе системы «доменный гранулированный шлак – комплексный щелочной активатор « $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » остается неизменной на разных сроках ее твердения и варьируется в пределах 9–10 %.



$$Y = 38,28 - 3,57X_1 - 1,73X_2 - 6,12X_1^2 - 7,94X_2^2 + 4,15X_1X_2$$

$$R^2 = 0,82$$

7 суток

$$Y = 53,12 - 5,23X_1 - 0,45X_2 + 3,97X_1^2 - 8,56X_2^2 + 2,38X_1X_2$$

$$R^2 = 0,81$$

28 суток

Рисунок 4.2 – Влияние концентрации Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составе комплексного щелочного активатора на предел прочности при сжатии шлакощелочного вяжущего (при $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{const}$)

Согласно полученным уравнениям регрессии для рассматриваемой пары номограмм (рисунок 4.2, *а, б*), концентрация Na_2CO_3 является более значимым параметром по сравнению с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оказывая по отдельности негативное влияние на прочностные характеристики вяжущего. Однако, их совместный эффект приобретает положительный характер со средней степенью значимости.

Как и в случае с графическими зависимостями рисунка 4.1, уравнения регрессии рисунка 4.2, описывающие поверхности отклика, демонстрируют коэффициенты достоверности аппроксимации $R^2 \geq 0,81$ и $0,82$, что также подтверждает их адекватность.

Как уже было отмечено в главе 1.2 настоящей диссертационной работы, для активации металлургических шлаков используется широкий спектр щелочных компонентов, содержащих в своем составе катионы щелочных и щелочноземельных металлов. При этом, в зависимости от характеристик и гидравлической активности шлака, они способны по-разному влиять на процессы структурообразования и, как следствие, на прочностные и иные характеристики шлакощелочного вяжущего.

В этой связи, следующим этапом исследования было установление влияния $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ отношения в составе комплексного активатора на показатели компрессионной прочности вяжущей системы «доменный гранулированный шлак – комплексный щелочной активатор « $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » в возрасте 28 суток (рисунок 4.3).

Графическая интерпретация полученных экспериментальных результатов (рисунок 4.3) позволяет отследить следующие закономерности:

– увеличение $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ отношения за счет повышения концентрации Na^+ (Na_2CO_3) при $\text{Ca}^{2+} (\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$, показатели прочности на сжатие снижаются относительно плавно (от 5 до 17 %) в интервале концентраций Na_2CO_3 от 3,4 до 6,8 %. Более заметное снижение прочности (от 40 до 61 %) наблюдается при повышении содержания Na_2CO_3 от 6,8 до 10,2 %;

– снижение $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ за счет повышения концентрации Ca^{2+} ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в рассматриваемом диапазоне концентраций Na_2CO_3 , в целом, способствует снижению прочностных показателей на 22–27 %.

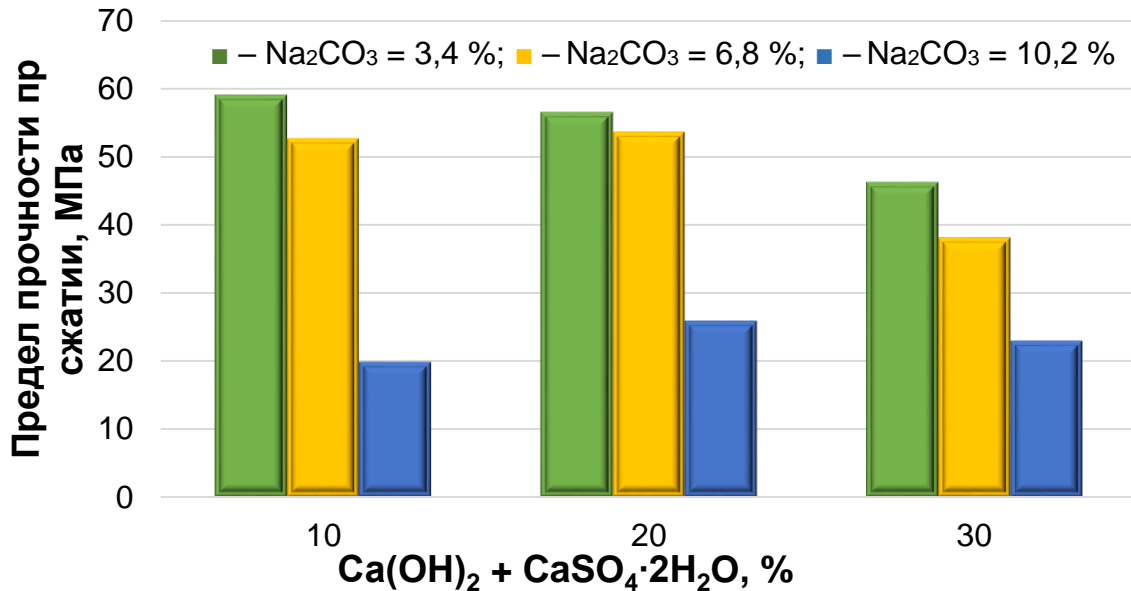


Рисунок 4.3 – Влияние $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ отношения в комплексном щелочном активаторе на предел прочности при сжатии шлакощелочного вяжущего

Выявленные на рисунке 4.3 закономерности позволяют отметить пагубное влияние избыточного содержания щелочного активатора (независимо от типа катиона щелочного металла: $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$) в шлакощелочном вяжущей системе на ее показатели компрессионной прочности.

4.3. Влияние компонентного состава и технологических параметров синтеза на эксплуатационные свойства гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

В обзорной части диссертационной работы отмечалось, что в силу более слабой гидравлической активности металлургических шлаков по сравнению с портландцементом и необходимостью их активации щелочами и солями щелочных и щелочноземельных металлов, на сегодняшний день имеется довольно широкий перечень соответствующих компонентов, применяемых в качестве активаторов.

Однако, наиболее эффективные представители, с точки зрения прочностных характеристик: NaOH и Na₂CO₃, демонстрируют существенный недостаток при активации ими металлургических шлаков: довольно продолжительные сроки схватывания. При этом, ранее проведенными исследованиями в данном научном направлении была установлена немаловажная роль условий твердения шлакощелочной вяжущей системы в зависимости от щелочного активатора.

В результате проведенного в теоретической части литературного обзора (глава 1.4) выявлена ранее установленная практически апробированная возможность использования гипсосодержащих отходов в щелочеактивированных системах [139, 140]. Кроме того, в главах 4.1. и 4.2 выявлена упрочняющая способность используемого в рамках исследования гипсосодержащего отхода в комбинации с другими Na⁺/Ca²⁺ щелочными активаторами по отношению к металлургическим шлакам.

С другой стороны, используемый цитрогипс – это преимущественно гипсосодержащий компонент (содержание CaSO₄·2H₂O более 90 %), для которого, по аналогии с классическим гипсовым вяжущим, характерны быстрые сроки схватывания и твердения. В этом контексте выдвигаемая гипотеза эффективности применения данного вида отхода в щелочеактивированных материалах на данном этапе исследования состоит в том, что цитрогипс потенциально позволит сократить сроки схватывания и твердения в щелочеактивированной системы, а том числе, и в условиях низкотемпературного синтеза.

В этой связи было изучено влияние типа щелочного активатора, наличие цитрогипса и технологических условий на эффективность твердения вяжущей системы

4.3.1. Влияние компонентного состава гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих на их сроки схватывания/консолидации

В строительном материаловедении известен тот факт, что сроки схватывания вяжущих материалов представляют собой критически важный параметр, который

непосредственным образом определяет их такие качественные параметры как: технологическую эффективность, экономическую целесообразность (затраты на производство, транспортировку и монтаж), а также качество конечной продукции.

В этом контексте оптимизация сроков схватывания вяжущих систем требует системного подхода, учитывающего взаимосвязь между химическим составом вяжущей матрицы, типом и концентрацией активатора, технологией производства и условиями эксплуатации.

На основании этого в рамках исследования была изучена данная характеристика для наиболее оптимальных составов экспериментальных гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего на основании ранее проведенных исследований (главы 4.1–4.2). Исследования производились согласно методике, адаптированной к стандартной, отраженной в ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний» [141]. Полученные результаты представлены в таблице 4.7, а их графическая интерпретация отражена на рисунке 4.4.

Согласно приведенным данным в таблице 4.7 и рисунка 4.4, введение цитрогипса в контрольный состав (состав № 1) позволяет сократить продолжительность, в большей степени, начала (на 59 мин) и, в меньшей степени, конца (на 2 ч 17 мин) схватывания вяжущей системы (состав № 3), но при этом продолжительность и начала и конца схватывания все еще сохраняется длительной.

Более активная тенденция к сокращению сроков схватывания наблюдается при введении в контрольную систему щелочных активаторов NaOH и Na₂SiO₃, где начало схватывания от 1 ч 47 мин (состав №1) сокращается до 13 мин (состав № 4) и 2 мин (состав № 5), а конец схватывания сокращается от 6 ч 38 мин до 47 мин и 19 мин, для NaOH и Na₂SiO₃ активированных систем, соответственно, что демонстрирует критически короткие показатели (в особенности, начало сроков схватывания).

При этом, активация контрольного состава шлакощелочного вяжущего солью Na₂CO₃, весьма незначительно влияет на начало сроков схватывания (сокращение продолжительности составило 12 мин) и несколько более значимо – на конец сроков схватывания (1 ч 24 мин), что по показателям демонстрирует менее

эффективную каталитическую активность Na_2CO_3 с другими активаторами, в том числе, и с цитрогипсом.

Таблица 4.7 – Показатели сроков схватывания щелочеактивированных вяжущих различного состава.

№ п/п	Состав	Сроки схватывания, час-мин	
		начало	конец
1	Контроль 1 (Шлак)	1–47	6–38
2	Контроль 2 (Цитрогипс)	0–38	0–30
3	Шлак – цитрогипс	1–27	4–21
4	Шлак – NaOH	0–13	0–47
5	Шлак – Na_2SiO_3	0–02	0–19
6	Шлак – Na_2CO_3	1–35	5–14
7	Шлак – цитрогипс – NaOH	0–42	1–11
8	Шлак – цитрогипс – Na_2SiO_3	0–36	1–02
9	Шлак – цитрогипс – Na_2CO_3	0–55	4–24

В свою очередь, оценка влияния совместного введения щелочного активатора и цитрогипса в шлакощелочную вяжущую систему позволило выявить две следующие закономерности:

– в системах с наиболее активными щелочными компонентами: NaOH и Na_2SiO_3 (составы № 7 и № 8), наблюдаются промежуточные показатели начала и конца схватывания между данными для системы «шлак – цитрогипс» (состав № 3) и системой «шлак – NaOH (Na_2SiO_3)» (составы № 7 и № 8).



Рисунок 4.4 – Влияние компонентного состава щелочеактивированных вяжущих на их сроки схватывания

Другими словами, содержание цитрогипса в NaOH- и Na₂SiO₃-активированных системах значительно замедляет начало (на 30–35 мин) и конец (на 23–43 мин) их схватывания, что может быть обусловлено комплексным воздействием нескольких факторов, таких как: частичное снижение эффективной щелочности среды вследствие связывания щелочных катионов сульфат-ионами и формирование промежуточных гидросульфоалюминатных фаз (например, эттрингит (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O), которые временно стабилизируют систему до начала основной гидратации алюмосиликатной матрицы. Кроме того, наличие в составе цитрогипса некоторого количества органических примесей в виде лимонной кислоты, которая образует комплексные соединения с ионами кальция и создаёт защитные плёнки на поверхности шлаковых частиц, может наблюдаться ингибирующий эффект активации шлаковой составляющей.

– в Na_2CO_3 - активированной системе (состав № 9) наблюдается синергетический эффект ускорения сроков схватывания на ранних этапах твердения (сокращение начала схватывания по сравнению с контрольным составом №1 наиболее значимый – 52 мин. При этом показатели конца схватывания в системе «шлак – цитрогипс – Na_2CO_3 » (4 ч 24 мин) сопоставимы с аналогичным показателем для системы «шлак – цитрогипс» (4 ч 21 мин), что демонстрирует высокий каталитический эффект цитрогипса в системе «шлак– Na_2CO_3 », обеспечивающий сокращение продолжительности конца схватывания на 70 мин (от 5 ч 14 мин для состава № 6 до 4 ч 24 мин для состава № 9)

Обобщая полученные зависимости следует заключить следующее:

– для вяжущей системы с чистым шлаком без щелочного активатора, при введении цитрогипса сроки начала схватывания сокращаются незначительно, в то время как сроки конца схватывания сокращаются в большей степени.

– совместное действие компонентов шлака и цитрогипса способствует увеличению сроков схватывания по сравнению с чистой вяжущей системой из цитрогипса для вяжущих систем на основе эффективных щелочных активаторов NaOH и Na_2SiO_3 и сокращению сроков схватывания для системы, активированной Na_2CO_3 .

4.3.2. Влияние условий консолидации гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего на его свойства

Как правило, при оценке целесообразности производства и определения потенциальных сфер реального внедрения в материаловедческую и строительную отрасли минеральных вяжущих систем и материалов и, в частности, композитов, синтезируемых методом активации щелочью, высокую степень значимости имеет энергетический потенциал составляющих сырьевых компонентов, как активируемых (твердофазные минеральные материалы), так и активирующих (непосредственно, сам щелочной агент). Следует отметить, что именно в этом исходный генетический параметр в значительной степени является ответственным

за степень эффективности реализации тех или иных химических процессов, имеющих место на стадии фазо- и структурообразования в системе вяжущих щелочной активации. Под степенью эффективности в данном случае следует понимать полноту химического взаимодействия составляющих компонентов между собой до образования структурообразующего каркаса, при разных условиях консолидации, с предпочтительностью, в сторону естественного низкотемпературного твердения. Кроме того, важным уточнением в этом контексте является скорость /интенсивность образования фаз, формирующих прочностной каркас твердеющего вяжущего.

Однако, анализ уже имеющегося опыта синтеза вяжущих систем щелочной активации и, в частности, шлакощелочных цементов, показал, что на эффективность протекания структурообразующих процессов, а также на условия и интенсивность твердения ключевую роль играют генетические свойства сырьевых компонентов, качество их предварительной подготовки (перед использованием), а также их соотношения в сырьевой смеси. Таким образом, в литературе встречаются примеры как температурного, так и атермального твердения вяжущих систем класса щелочной активации.

Обращаясь к вопросу использования в составе шлакощелочных материалов гипсосодержащих компонентов в виде модифицирующих добавок, затронутому в главе 1.4 диссертационной работы, следует отметить, что помимо решения вопросов эффективной утилизации промышленных отходов для регулирования сроков схватывания, гипсосодержащие компоненты, в силу содержания в своем химическом составе щелочных Ca^{2+} катионов, могут быть потенциально использованы как источник щелочи или, другими словами, как щелочной активирующий компонент, альтернативный традиционно применяемым дорогостоящим химическим реагентам. Однако, с другой стороны, использование гипсосодержащего сырья в качестве добавки-регулятора сроков схватывания в шлакощелочной системе может провоцировать формирование избытка щелочного компонента в составе вяжущего. В результате этого феномена с большой долей вероятности, возможна реализация такого сценария в вяжущей матрице как

несоблюдение стехиометрии предполагаемых продуктов реакции в системе «шлак–щелочной активатор», что приводит к избытку одного из реакционно активных составляющих компонентов: активирующего или активируемого (в данном случае, активирующего, т.е. щелочи) и его дальнейшему незапланированному взаимодействию с другими веществами, образуя так называемые высолы.

Поэтому, на данном этапе научных изысканий была предпринята попытка установления наличия и характера взаимосвязи условий консолидации свежеприготовленных паст гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего разного состава на эффективность вовлечения составляющих компонентов в структурообразующие химические процессы.

Степень эффективности реализации химического взаимодействия компонентов вяжущей системы оценивалась по наличию и интенсивности проявления несвязанного щелочного активирующего компонента на поверхности экспериментальных образцов в чистом виде, либо в качестве продуктов взаимодействия щелочи с атмосферной углекислотой.

Для проведения эксперимента были приготовлены и заформованы две серии шлакощелочных паст разного компонентного состава (таблица 4.8), которые твердели в разных условиях: естественного атермального твердения (н.у.) и термовлажностной обработки (ТВО).

С целью утверждения или опровержения выдвинутой гипотезы о возможном влиянии гипсосодержащего компонента на формирование избытка щелочи в вяжущей системе на данном этапе исследования были приготовлены составы паст шлакощелочных вяжущих, модифицированные цитрогипсом, выбранные как оптимальные. В качестве контрольного состава, используемого для сравнения, рассматривалась бесщелочная система «шлак – вода» (таблица 4.8). Испытание экспериментальных образцов осуществлялось после их твердения в течение 9 суток после формования.

Консолидация заформованных составов шлакощелочных вяжущих производилась в соответствии с двумя вышеописанными условиями: н.у. и ТВО.

Более подробное описание рассматриваемых режимов твердения представлено на рисунке 4.5.

Таблица 4.8 – Характеристики исследуемых шлакощелочных вяжущих разного состава

№ состава	Состав вяжущего, %						Предел прочности при сжатии, МПа		Средняя плотность, кг/м ³	
	Шлак	H ₂ O	Цитрогипс	Щелочной компонент						
				NaOH	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ CO ₃	н.у.	ТВО	н.у.	ТВО
	1	+	+	+	+	–	–	66,49	63,43	2240
2	+	+	+	–	+	–	36,04	77,49	2080	2410
3	+	+	–	–	–	+	1,40	59,66	1960	2190
4	+	+	–	–	–	–	14,60	7,90	2020	1960
5	+	+	+	–	–	–	18,20	7,37	1960	1710

На основании полученных экспериментальных данных, приведенных в таблице 4.8, можно сформулировать следующий ряд наблюдаемых закономерностей:

– введение цитрогипса в бесщелочную систему «шлак – вода» способствует повышению показателя прочности на сжатие, а также уплотнению вяжущей системы на 7,8 % и 7,4 %, соответственно, при твердении в естественных условиях (н.у.), но практически не влияет на эти же параметры при использовании термовлажностной обработки (ТВО);

– при совместном использовании щелочного активатора и цитрогипса тип активатора и условия твердения играют принципиально важную роль при

формировании прочностного каркаса в процессе консолидации шлакощелочной вяжущей системы.



Рисунок 4.5 – Применяемые режимы консолидации для экспериментальных составов гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих

Так, активация цитрогипс-модифицированных шлакощелочных паст гидроксидом натрия NaOH инициирует более благоприятные условия структурообразования при атермальном синтезе (н.у.): показатели компрессионной прочности соответствующего состава 1 (см. таблицу 4.8) составляют 77,49 и 63,43 МПа, для твердения при н.у. и ТВО соответственно. Однако разница в прочностных показателях не превышает 5 %. В то же время, консолидация шлакощелочных вяжущих систем, активированных с помощью Na_2SiO_3 и модифицированных цитрогипсом (состав №2) при повышенных температурах в условиях ТВО обеспечивает более благоприятную среду для формирования прочного каркаса по сравнению с естественным атермальным твердением. Это подтверждается значительной разницей в прочностях на сжатие (более чем в два раза): от 36,04 и 77,49 МПа, для составов, твердеющих при н.у. и ТВО соответственно. Аналогичная тенденция характерна и для шлакощелочного вяжущего, активированного карбонатом натрия Na_2CO_3 (состав №3). Здесь, если в условиях термической

обработки прочность вяжущего достигает 59,66 МПа, то в условиях твердения «н.у.» прочностной каркас практически не формируется, обеспечивая предел прочности затвердевших образцов к 28 суткам не более 1,5 МПа. Это подтверждает ранее полученные результаты о крайне медленном твердении Na_2CO_3 – активированных шлакощелочных вяжущих систем.

Также обращают на себя внимание составы №4 и №5, не содержащие щелочной активатор, для которых термическая обработка способствует снижению прочности каркаса примерно в 2 раза (7,9 МПа и 7,37 МПа) по сравнению с твердением аналогичных систем в атермальных условиях (14,6 МПа и 18,2 МПа). При этом, если в составах, содержащих щелочные компоненты (составы №4, №6, №7, таблица 4.4), цитрогипс приводит к деградации структуры, проявляющейся в форме снижения прочностных характеристик, то в бесщелочных системах цитрогипс выступает упрочнителем вяжущей системы (в атермальных условиях твердения).

В свою очередь, показатели средней плотности, отраженные в таблице 4.8, позволяют отследить закономерную тенденцию снижения значений при уменьшении прочностных параметров соответствующих составов вяжущих систем. Значения средних плотностей шлакощелочных вяжущих в зависимости от состава варьируются в пределах 1960–2760 кг/м³.

Визуальная оценка некоторых экспериментальных составов шлакощелочного вяжущего (рисунок 4.6) позволяет оценить имеет ли место быть феномен избытка щелочного компонента в составе вяжущей системы, которая производилась на образцах-кубиках, твердевших в разных условиях: н.у. и ТВО: оценивалось наличие и интенсивность образования высолов.

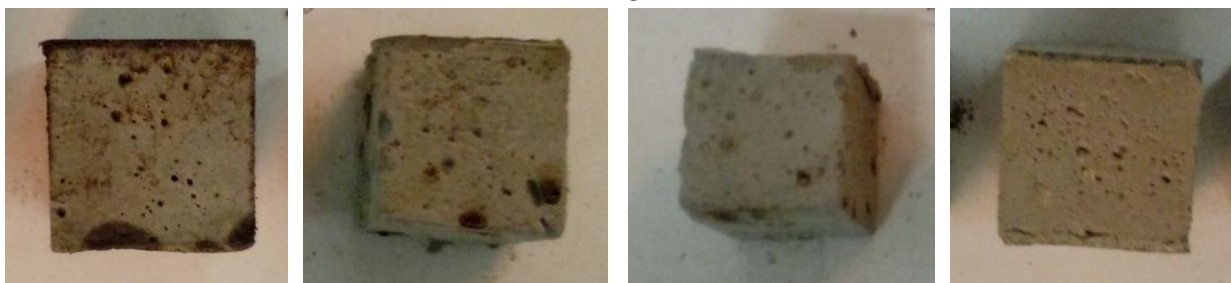
Визуальная оценка поверхности экспериментальных кубов Na_2CO_3 – активированного вяжущего позволила выявить наличие рыхлого белого слоя, ассоциированного с высолами, на поверхности образцов, содержащих в своем составе цитрогипс, но только в той серии, которая твердела в естественных атермальных условиях. На образцах вяжущей системы «шлак–NaOH» поверхностных высолов обнаружено не было (рисунок 4.6, *верхний ряд*).

В тоже время, серия образцов аналогичного состава, подвергнутая температурной обработке не обнаружила на своей поверхности какие-либо признаки высолообразования (рисунок 4.6, *нижний ряд*).

н.у.



ТВО



Ш-ЦГ

Ш- Na₂SiO₃-ЦГ

Ш- Na₂CO₃-ЦГ

Ш-NaOH-ЦГ

Рисунок 4.6 – Образцы-кубы шлакощелочных вяжущих разного состава, твердеющих в разных условиях: шлак – Ш; цитрогипс – ЦГ

Таким образом, консолидация шлакощелочных систем, модифицированных цитрогипсом, в условиях повышенных температур препятствует формированию продуктов высолообразования.

4.3.3. Влияние способа получения гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего на его физико-механические характеристики

Важно отметить, что кроме компонентного состава шлакощелочного вяжущего, не менее значимой является и технология его синтеза.

В связи с этим на данном этапе исследования было рассмотрено влияние разных способов приготовления шлакощелочного вяжущего в присутствии

гипсосодержащего отхода на особенности его твердения и эксплуатационные характеристики консолидированного композита [142].

В основу исследования было положено изучение влияния разных способов приготовления шлакощелочного вяжущего (последовательности введения сырьевых компонентов) на формирование его структурного каркаса при твердении с последующей его косвенной оценкой по показателям средней плотности и прочности на сжатие.

В рамках данного исследования были использованы следующие 5 способов приготовления гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, отличающиеся последовательностью введения сырьевых компонентов:

- 1) Шлак + Цитрогипс+ свежеприготовленный щелочной раствор «Щелочь +Вода»;
- 2) Шлак +свежеприготовленный щелочной раствор «Щелочь + Вода + Цитрогипс»;
- 3) Выдержанный щелочной раствор «Щелочь + Вода» +Цитрогипс + Шлак;
- 4) Шлак + Цитрогипс + выдержанный щелочной раствор «Щелочь + Вода»;
- 5) Выдержанный щелочной раствор «Щелочь + Вода +Цитрогипс» + Шлак.

Для обеспечения возможности оценки, в том числе, эффекта от введения добавки цитрогипса были заформованы и изучены контрольные составы (К1 и К2) шлакощелочного вяжущего, приготовленные двумя способами введения сырьевых компонентов:

- К1) Шлак + выдержанный щелочной раствор «Щелочь + Вода»;
- К2) Шлак + свежеприготовленный щелочной раствор «Щелочь +Вода».

В качестве щелочного компонента в данном эксперименте применялся гидроксид натрия NaOH, как один из наиболее эффективных активирующих агентов для рассматриваемого гранулированного доменного шлака Новолипецкого НК при твердении шлакощелочной вяжущей системы как в естественных условиях

($t = \pm 23$ °С, относительная влажность воздуха ≈ 34 %), так и в условиях тепловой обработки (ТВО).

В данном контексте под *свежеприготовленным щелочным раствором* следует понимать смесь из щелочного компонента и воды, перемешанной до полного растворения частиц щелочи и используемой сразу после ее приготовления. В свою очередь, под *выдержанным щелочным раствором* следует понимать смесь из щелочного компонента и воды, перемешанной до полного растворения частиц щелочи, с последующей выдержкой раствора в лабораторных условиях до полного остывания в течение 24 часов перед его применением.

Твердение заформованных составов гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих осуществлялось по следующему режиму:

Выдержка в водонасыщенном состоянии и температуре 22 ± 3 °С в камере с гидрозатвором – 24 часа с последующим перемещением в лабораторную пропарочную камеру → подъем температуры в камере до 70 °С (≈ 1 час) → изотермическая выдержка при 70 °С (≈ 10 часов) → медленное охлаждение в камере до 22 ± 3 °С (≈ 3 часа) → расформовка и дальнейшая выдержка в условиях естественной температуры и влажности до момента проведения испытаний.

В качестве параметров эффективности рассматриваемых способов введения сырьевых компонентов при приготовлении шлакощелочного вяжущего были использованы показатели средней плотности и прочности на сжатие консолидированных образцов.

Результаты испытаний экспериментальных составов вяжущих в возрасте 28 суток представлены в таблице 4.9.

Согласно полученным данным (таблица 4.9), наиболее эффективная последовательность введения сырьевых компонентов при получении вяжущего реализуется методом № 4 (состав № 4), обеспечивая консолидированному композиту показатели средней плотности и компрессионной плотности, сопоставимые с контрольным аналогом без добавки цитрогипса (состав К1): 2210 и 2264 кг/м³; 72,42 и 71,80 МПа, для составов № 4 и К1 соответственно.

Таблица 4.9 – Показатели средней плотности и прочности на сжатие гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих в зависимости от способа их приготовления

Состав*	Характеристики образцов в возрасте 28 сут	
	Средняя плотность, кг/ м ³	Прочность на сжатие, МПа
1	2097	28,63
2	1940	33,82
3	1798	48,14
4	2210	72,42
5	1730	16,18
К1	2264	71,80
К2	2004	35,27

*Нумерация составов вяжущих соответствует порядковому номеру способа введения сырьевых компонентов

При этом следует отметить, что наилучшие эксплуатационные показатели шлакощелочное вяжущее в присутствии цитрогипса демонстрирует с использованием выдержанного в течение 24 часов щелочного раствора. В тоже время, в контрольных составах, без цитрогипса, более эффективно работает свежеприготовленный щелочной раствор: показатели прочности на сжатие состава К1 (71,80 МПа) в 2 раза превышают аналогичные данные для состава К2 (35,27 МПа).

В целом, следует отметить, что введение цитрогипса в состав рассматриваемого шлакощелочного вяжущего негативно отражается на формировании его структурного каркаса в аспекте показателей средней плотности и компрессионной прочности. Снижение компрессионной прочности по сравнению с контрольным составом К1 в зависимости от последовательности введения сырьевых компонентов колеблется от 33 % до 77 %.

На следующем этапе исследования была изучена кинетика изменения физико-механических характеристик шлакощелочных вяжущих во времени в

зависимости от способа их приготовления. Полученные графические зависимости отражены на рисунке 4.6.

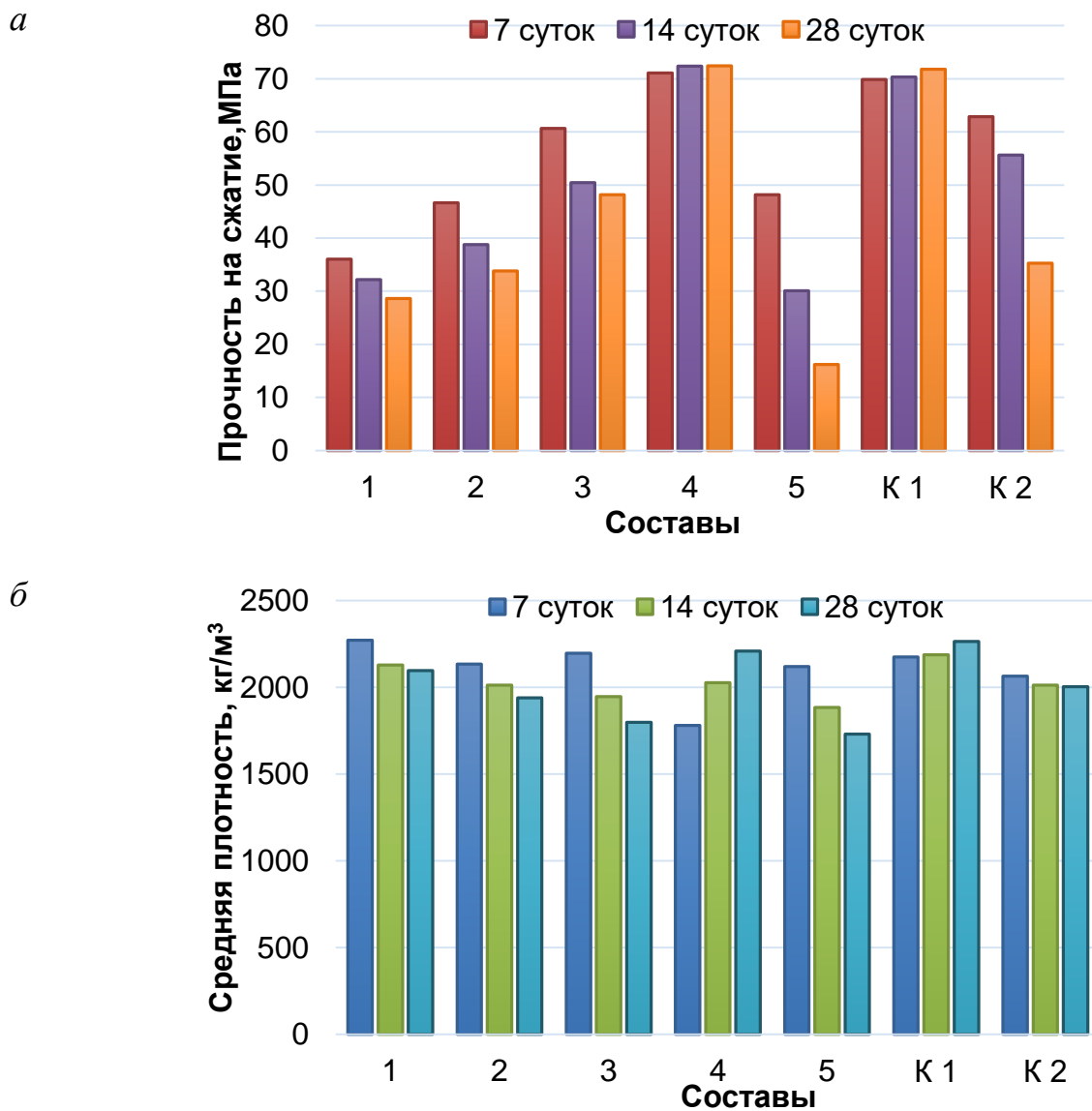


Рисунок 4.6 – Кинетика изменения *а)* прочности на сжатие; *б)* средней плотности гпсосодержащих шлакощелочных вяжущих во времени

Согласно полученным данным (рисунок 4.6), в первые 7 суток все экспериментальные составы шлакощелочного вяжущего демонстрируют наиболее высокие показатели компрессионной прочности и средней плотности. В последующие 14 и 28 суток отмеченные параметры имеют тенденцию к снижению, кроме составов № 4 и К1, для которых во временном интервале от 7 до 28 суток имеет место прирост компрессионной прочности и средней плотности. Причем

максимальное снижение по показателям прочности характерно для составов № 5 и К2: на 66 % и 44 %, соответственно; а по средней плотности – для составов № 3 и № 5: на 18,1 % и 18,4 % соответственно.

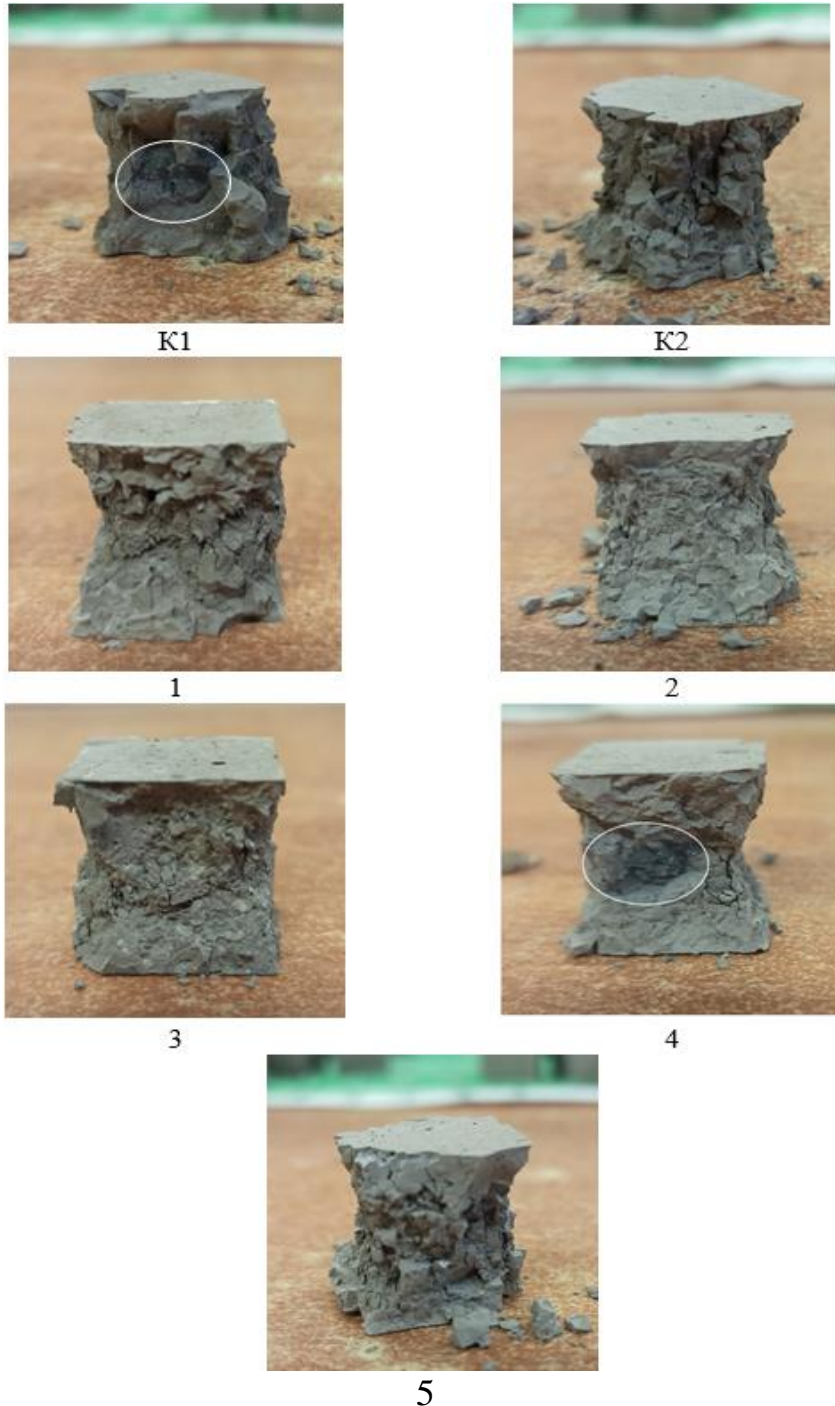


Рисунок 4.7 – Визуальный анализ характера разрушения образцов гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих. Нумерация составов вяжущих соответствует порядковому номеру способа введения сырьевых КОМПОНЕНТОВ

В свою очередь, увеличение показателей прочности и средней плотности для составов № 4 и К1 в исследуемый период: 7–28 суток, составило 1,9 % и 2,7 % (по прочности) и 24 % и 4 % (по плотности) соответственно.

Визуальный анализ разрушенных образцов шлакощелочных вяжущих (рисунок 4.7) показал, что несмотря на большой разброс в показателях прочности, образцы имеют схожий характер разрушения (разрушенный образец представляет собой две пирамиды, направленные вершинами друг к другу).

При этом, для наиболее эффективных составов К1 и №4 в центральной части кубов четко просматриваются более темные участки зеленоватого оттенка по сравнению с остальным массивом. Основываясь на этих наблюдениях можно предположить наличие взаимосвязи между этой зоной, вероятно, как наиболее прочного и компактного участка, с более высокими показателями прочности и плотности образцов для отмеченных составов, в целом.

Исследования, проведенные в главах 4.1, 4.2 и 4.3 (4.3.1–4.3.3), позволили выявить, что на формирование структуры гипсосодержащего шлакощелочного композита в значительной мере играют следующие параметры: вид и концентрация щелочного активатора, дозировка цитрогипса, а также условия твердения (в зависимости от вида щелочного активатора).

Таблица 4.10 – Матрица планирования эксперимента

Факторы варьирования эксперимента		Уровни варьирования			Интервал варьирования
		–1	0	1	
Натуральный вид	Кодированный вид				
Концентрация щелочного активатора, %	X ₁	3	6	9	3
Дозировка ЦГ (CaSO ₄ ·2H ₂ O), %	X ₂	2	4	6	2

В связи с этим для подбора оптимальных составов гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего была составлена матрица планирования (таблица 4.10), разработан план эксперимента (двухфакторный эксперимент, таблица 4.11), а

также проведена статистическая обработка полученных экспериментальных данных с помощью программы SigmaPlot.

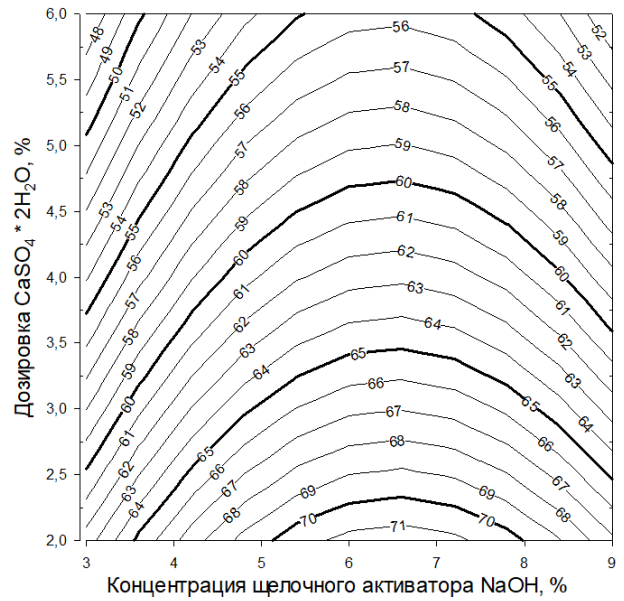
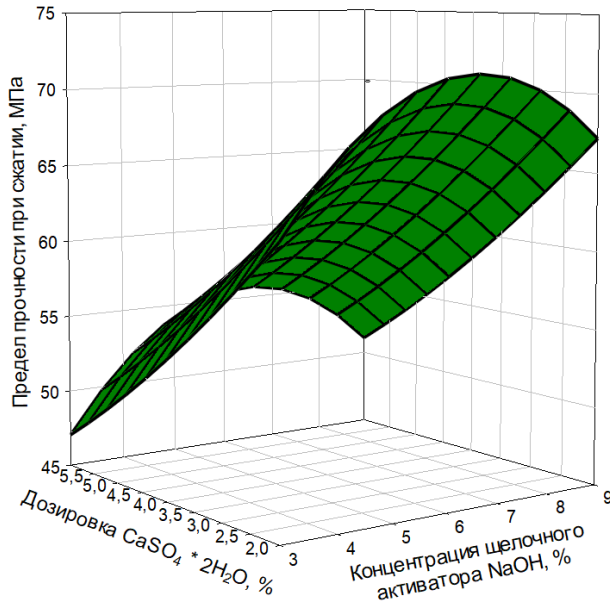
Эксперимент был реализован для составов, активированных тремя щелочными компонентами (по отдельности): NaOH, Na₂SiO₃, Na₂CO₃.

Таблица 4.11 – План эксперимента для гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего в зависимости от типа щелочного активатора

№ состава	Варьируемые параметры				Выходной параметр Y (предел прочности при сжатии), МПа		
	Кодированный вид		Натуральный вид		Вид щелочного активатора		
	X1	X2	Концентрация щелочного активатора, %	Дозировка CaSO ₄ ·2H ₂ O, %	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ CO ₃
1	-1	-1	3	2	62,3	67,6	54,3
2	0	-1	6	2	70,4	82,8	61,6
3	1	-1	9	2	68,3	64,0	60,4
4	-1	0	3	4	54,3	61,3	48,4
5	0	0	6	4	62,3	72,3	55,9
6	1	0	9	4	56,2	57,4	56,8
7	-1	1	3	6	46,8	51,5	31,8
8	0	1	6	6	54,8	60,9	48,3
9	1	1	9	6	52,1	34,8	40,6

Полученные графические зависимости в виде трехмерных поверхностей отклика представлены на рисунках 4.8–4.10. Анализ полученных номограмм (рисунки 4.8–4.10) гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих, активированных разными щелочными компонентами, позволил выявить следующее:

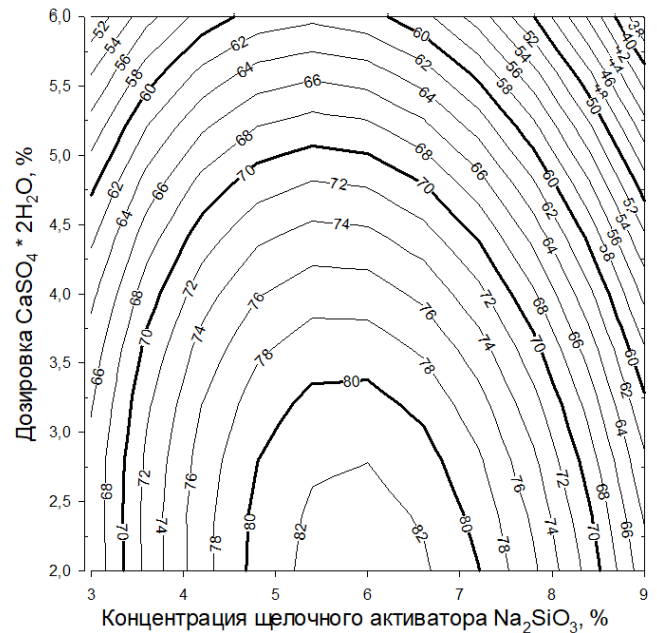
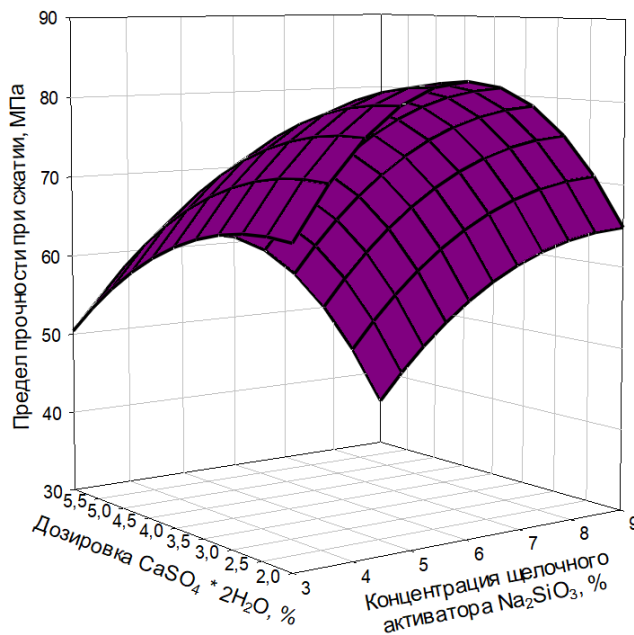
– введение и увеличение дозировки цитрогипса в составе вяжущей системы приводит к последовательному снижению их прочностных показателей, независимо от типа щелочного активатора;



$$R^2=0.97$$

$$Y=62.64+2.23X_1-7.88X_2-6.51X_1^2+0.85X_2^2-0.17X_1X_2$$

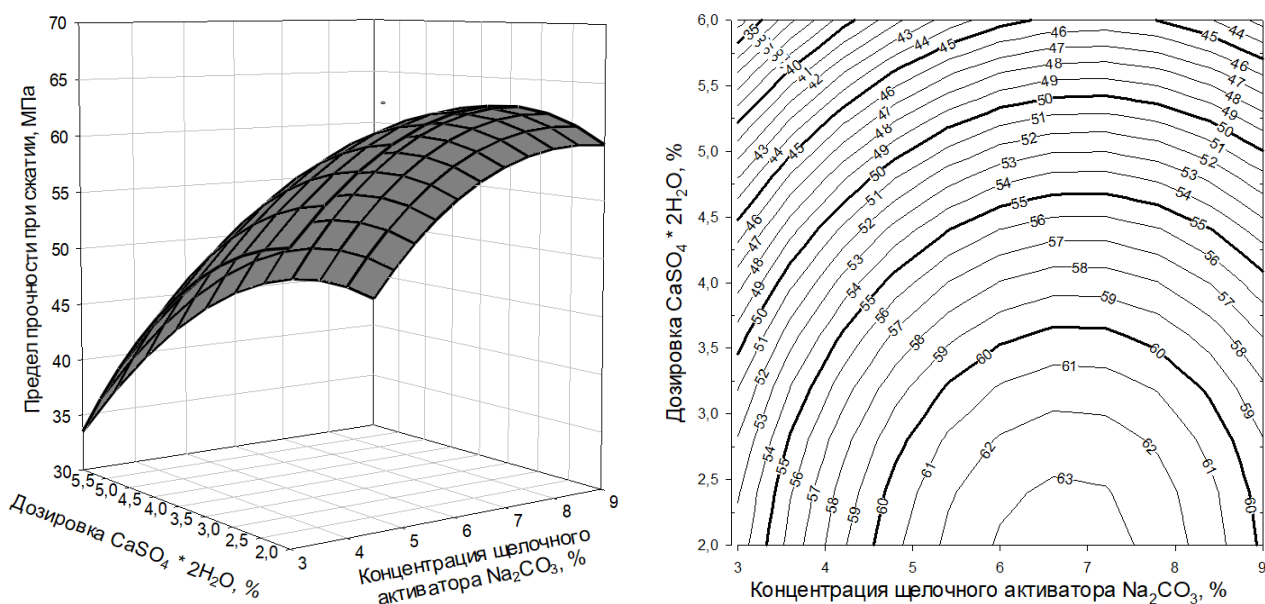
Рисунок 4.8 – Комплексное влияние концентрации щелочного активатора и дозировки $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (цитрогипса) на предел прочности при сжатии в NaOH -активированном шлакощелочном вяжущем



$$R^2=0.99$$

$$Y=77.05-4.01 \cdot X_1-11.22X_2-17.54X_1^2-50.83X_2^2-3.25X_1X_2$$

Рисунок 4.9 – Комплексное влияние концентрации щелочного активатора и дозировки $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (цитрогипса) на предел прочности при сжатии в Na_2SiO_3 -активированном шлакощелочном вяжущем



$$R^2=0.96$$

$$Y = 58.13 + 3.88X_1 - 9.26X_2 - 6.55X_1^2 - 4.21X_2^2 + 0.67X_1X_2$$

Рисунок 4.10 – Комплексное влияние концентрации щелочного активатора и дозировки $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (цитрогипса) на предел прочности при сжатии в Na_2CO_3 -активированном шлакощелочном вяжущем

– при использовании разных типов активирующего щелочного агента, его оптимальная дозировка, обеспечивающая максимальные значения компрессионной прочности не одинакова, а варьируется в диапазоне концентраций 5,5–7,5 % в зависимости от типа активатора.

В свою очередь, уравнения регрессий для рассматриваемых поверхностей отклика носят идентичный характер в следующих аспектах: значения индексов по модулю перед параметром X_2 (дозировка цитрогипса) не менее, чем в 2 раза превышают индексы перед параметром X_1 (концентрация щелочного активатора), причем, во всех уравнениях этот индекс со знаком «-». Этот феномен свидетельствует о том, что дозировка цитрогипса вносит значительно более весомый негативный вклад в формирование прочностных характеристик шлакощелочного вяжущего по сравнению с концентрацией щелочного активатора. При этом совместный вклад этих двух параметров в вяжущих системах, активированных NaOH и Na_2CO_3 практически не проявлен (значение индексов перед параметром $X_1X_2 < 1$), т.е. синергетический эффект от совместного действия этих компонентов отсутствует.

Рассчитанные на основании математической обработки коэффициенты достоверности аппроксимации демонстрируют значения $R^2=0,97-0,99$ (или 97–99 %), что свидетельствует об адекватности полученных уравнений регрессии.

Таким образом, на основании данных полученных поверхностей отклика оптимальными составами являются гипсосодержащие шлакощелочные вяжущие следующего компонентного состава:

– активированные NaOH: концентрация цитрогипса – 4%; дозировка щелочи NaOH – 6–7 %;

– активированные NaSiO_3 : концентрация цитрогипса – 4–4,5%; дозировка щелочи NaSiO_3 – 5,5–6,5 %;

– активированные NaCO_3 : концентрация цитрогипса – 3,5%; дозировка щелочи NaCO_3 – 6–7,5 %.

Таблица 4.12 – Состав и свойства гипсосодержащих шлакощелочных композитов

№ п/п	Состав смеси вяжущего, %				Показатели для гипсосодержащих шлакощелочных паст в зависимости от условий твердения					
					Средняя плотность, кг/м ³		Предел прочности при сжатии, МПа		Предел прочности при изгибе, МПа	
	Шлак	Щелочной активатор	ЦГ	Вода	н.у.	ТВО	н.у.	ТВО	н.у.	ТВО
Щелочной активатор – NaOH										
1	71,0	6,5	4,0	18,5	2236	2201	63,2	62,1	9,7	8,6
Щелочной активатор – Na_2SiO_3										
2	68,2	6,0	4,5	21,3	2005	2384	34,4	74,5	4,1	10,2
Щелочной активатор – Na_2CO_3										
3	70,2	7,0	3,5	19,3	1971	2209	2,3	60,7	0,7	6,4

На основании проведённого комплексного анализа эксплуатационных характеристик гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих различного компонентного состава в системе «доменный гранулированный шлак – цитрогипс

– щелочной активатор» при вариации типов щелочных активаторов, условий консолидации вяжущей системы, способов и последовательности введения компонентов позволил идентифицировать оптимальные рецептурные составы вяжущих систем с максимальными показателями механической прочности, обеспечиваемой при разных термовлажностных условиях твердения в возрасте 28 суток.

Количественные значения ключевых показателей качества гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих и растворов: предел прочности при сжатии и изгибе, средняя плотность, отражены в таблице 4.12.

Таким образом, разработаны составы гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, обеспечивающего показатели следующие эксплуатационные показатели в различных термовлажностных условиях твердения:

– при н.у.: предел прочности при сжатии 2,3–63,2 МПа; предел прочности при изгибе 0,7–9,7 МПа; средняя плотность 1971–2236 кг/м³;

– при ТВО: предел прочности при сжатии 60,7–74,5 МПа; предел прочности при изгибе 6,4–10,2 МПа; средняя плотность 2201–2384 кг/м³.

В силу отсутствия прямых нормативных документов для щелочеактивированных вяжущих систем и, в частности, шлакощелочных вяжущих, в рамках данной диссертационной работы применялся действующий ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» [143] с необходимыми адаптациями, учитывающими особенности подготовки сырья и технологических параметров твердения вяжущей композиции.

4.4. Реотехнологические характеристики гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с разным компонентным составом

Реологические свойства вяжущих систем стоят в ряду наиболее значимых параметров, определяющих технологическую пригодность, структурообразование и эксплуатационную эффективность строительных композитов. По этой причине следующим этапом при изучении базовых эксплуатационных характеристик гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих стало исследование и оценка их реологического поведения в условиях сдвигающих нагрузок.



Рисунок 4.11 – Внешний вид применяемого дискообразного шпинделя R5 в качестве насадки для Ротационного вискозиметра Fungilab.

В процессе исследования использовались следующий режим и параметры съемки: скорость вращения шпинделя от 1 to 50 (об/мин.); длительность эксперимента – 120 с (рисунок 4.12).



Рисунок 4.12 – Процесс съемки реологических параметров гипсосодержащей щелочеактивированной пасты с помощью ротационного вискозиметра Fungilab.

Для проведения реологических исследований были использованы образцы щелочеактивированных паст оптимальных составов (согласно данным таблицы 4.12). Исследование вязко-пластичных характеристик экспериментальных свежеприготовленных составов шлакощелочных вяжущих суспензий осуществлялось посредством ротационного вискозиметра Fungilab с

использованием дискообразного шпинделя R5 в качестве рабочей насадки (рисунок 4.11).

Полученные в результате эксперимента реологические кривые оптимальных составов гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих суспензий представлены на рисунке 4.13.

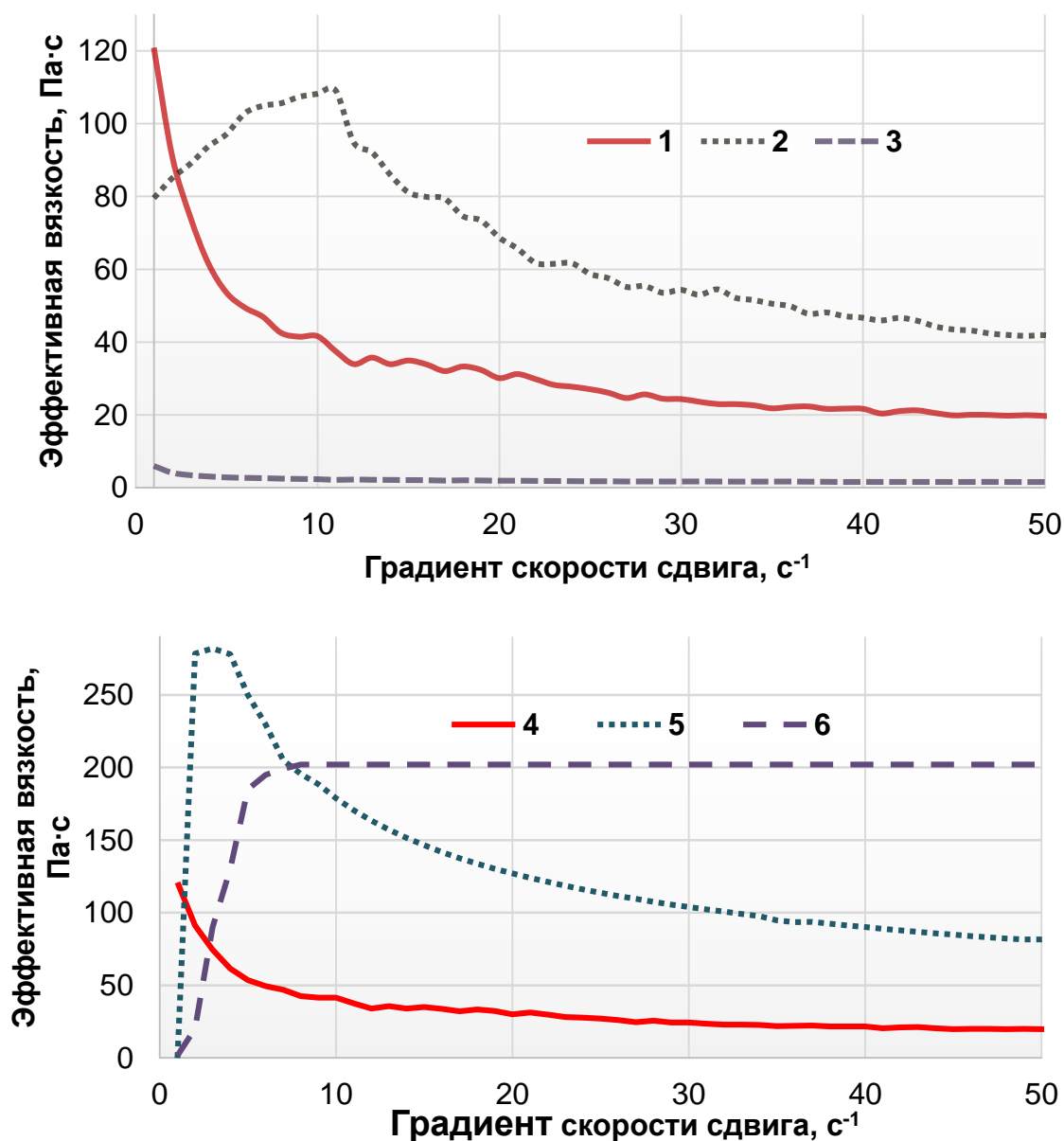


Рисунок 4.13 – Реологические кривые шлакощелочных вяжущих разного состава: 1, 4 – контрольная вяжущая система «шлак – вода»;

2 – «шлак – вода – цитрогипс»; 3 – «шлак – вода – Na₂CO₃ – цитрогипс»; 5 – «шлак – вода – NaSiO₃ – цитрогипс»; 6 – «шлак – вода – NaOH – цитрогипс».

Анализ реологического поведения исследуемых составов шлакощелочных вяжущих, представленного в виде кривых зависимости вязкости от градиента сдвига (рисунок 4.13), позволил установить, что природа активирующего щелочного агента и введение добавки цитрогипса оказывает весьма значительный эффект на формирование характера реологического поведения (течения) относительно контрольного состава вяжущей смеси (составы №1 и №4). Так, в случае с системой «шлак – вода», с точки зрения описания типа исследуемой жидкости, вяжущую суспензию можно рассматривать как жидкость с тиксотропным типом течения, для которой характерны наиболее высокие показатели эффективной вязкости ($\eta \approx 120 \text{ Па}\cdot\text{с}$) при минимальных скоростях сдвига ($\tau \approx 1\text{--}3 \text{ с}^{-1}$) с последующим разжижением и выполаживанием реологической кривой (при $\tau \geq 35\text{--}40 \text{ с}^{-1}$). Схожий реологический характер кривой наблюдается для вяжущей суспензии «шлак – вода – Na_2CO_3 – цитрогипс» (состав № 3). Однако если для состава №1 разброс значений эффективной вязкости η варьируется в пределах 50–109 Па·с, то для состава № 3 значения параметра η находятся в довольно узком диапазоне значений: от 1,5 до 6 Па·с. Подобный тип течения также присущ вяжущим на основе портландцемента [144]. В то же время, вяжущая суспензия без щелочного активатора, но содержащая в своем составе добавку цитрогипса (состав №2) демонстрирует характер более сложного течения: в диапазоне скоростей сдвига $\tau = 3\text{--}12 \text{ с}^{-1}$. Данная система проявляется как дилатантная жидкость, а при более высоких значениях сдвиговых напряжений ($\tau \geq 12 \text{ с}^{-1}$) суспензия начинает демонстрировать тиксотропный тип течения. В совокупности, вяжущая система «шлак – вода – цитрогипс» может быть охарактеризована как дилатантно-тиксотропная. Аналогичное реологическое поведение, как правило, типично для керамических [145] и геополимерных [146] вяжущих систем.

Дилатантно-тиксотропный тип течения также демонстрирует вяжущая система «шлак – вода – NaSiO_3 – цитрогипс» (состав № 5), однако, по сравнению с составом № 2, NaSiO_3 - активированная гипсосодержащая шлакощелочная суспензия в рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига ($\tau = 3\text{--}50 \text{ с}^{-1}$) демонстрирует более широкий разброс по показателям параметра η : при $\tau = 3\text{--}4 \text{ с}^{-1}$

эффективная вязкость системы резко возрастает от 0 Па·с до 282 Па·с; при $\tau \geq c^{-1}$ вязкость системы постепенно снижается от 282 Па·с до 81 Па·с.

Вязущая суспензия «шлак – вода – NaOH – цитрогипс», в свою очередь, демонстрирует четко выраженный дилатантный характер течения в рассматриваемом диапазоне сдвиговых напряжений с резким скачкообразным увеличением значений параметра η от 0 Па·с до 202 Па·с в диапазоне скоростей сдвига $\tau = 3-7 \text{ с}^{-1}$ с последующим выполаживанием кривой на уровне высокого значения эффективной вязкости $\eta \approx 200 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

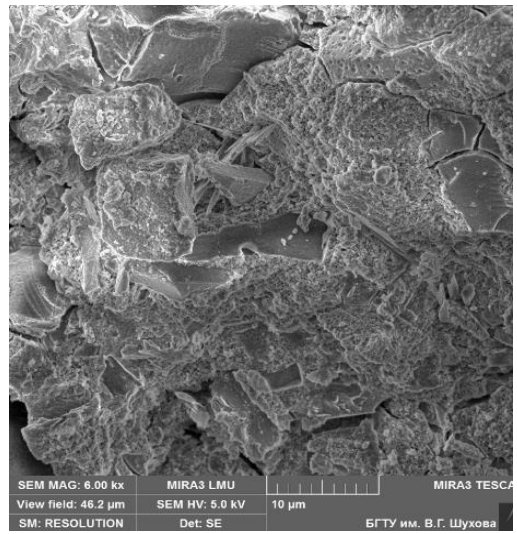
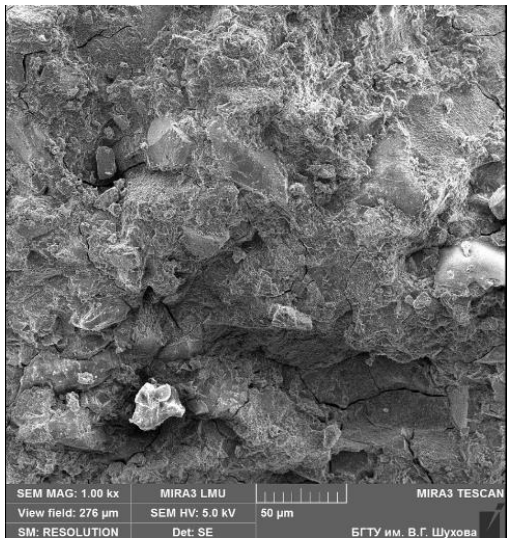
Сравнительный анализ полученных реологических кривых позволил выявить, что совокупное использование цитрогипса и щелочного активатора (в случае применения эффективных активаторов NaOH и Na_2SiO_3) провоцирует резкое изменение ее типа течения с тиксотропного на дилатантно-тиксотропный и дилатантный. В свою очередь, шлакощелочная вязущая система, активированная Na_2CO_3 , в совокупности с цитрогипсом не влияет на тип течения системы, но в значительной степени разжижает ее.

Таким образом, несмотря на различия в реологическом поведении кривых течения, а также на разную природу щелочного активирующего агента, исследуемые гипсосодержащие шлакощелочные вязущие суспензии в рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига, по своим реологическим параметрам, пригодны для использования в технологических процессах при получении материалов и изделий с их использованием.

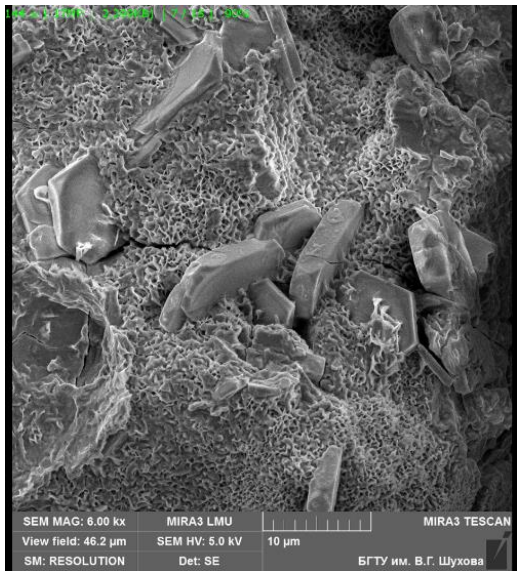
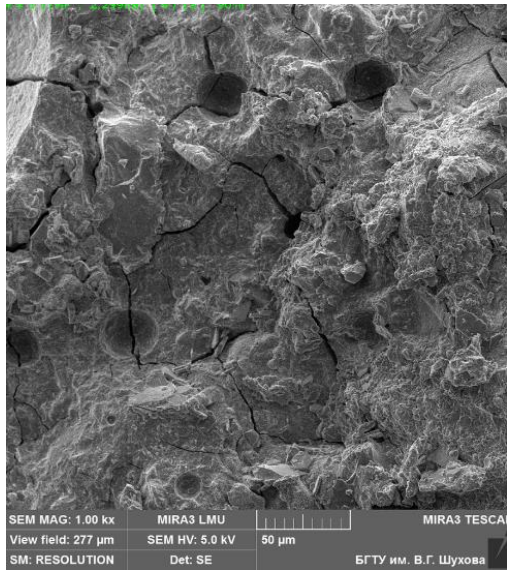
4.5. Микроструктура и минерально-фазовый состав гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

Для оценки структурных особенностей разрабатываемых составов гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего был осуществлен микроструктурный анализ экспериментальных образцов разного состава, твердеющих в наиболее эффективных термовлажностных условиях (согласно

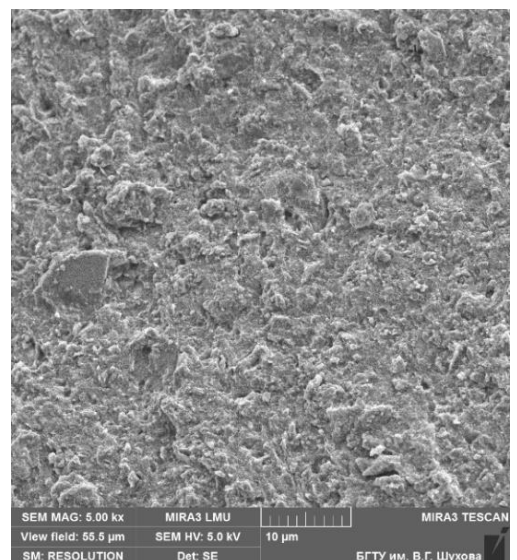
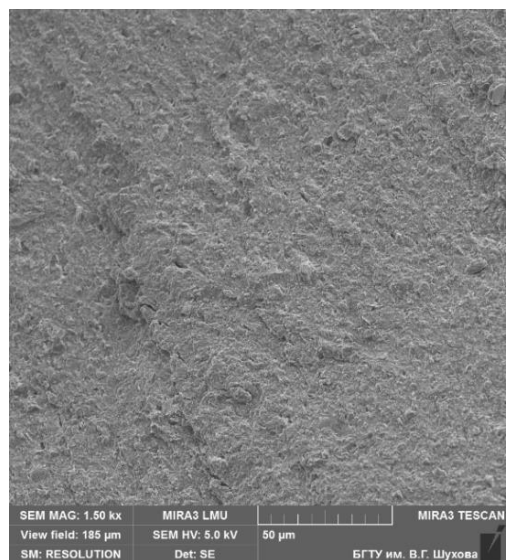
данным таблицы 4.8, глава 4.3.2.) с помощью электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (рисунок 4.14).



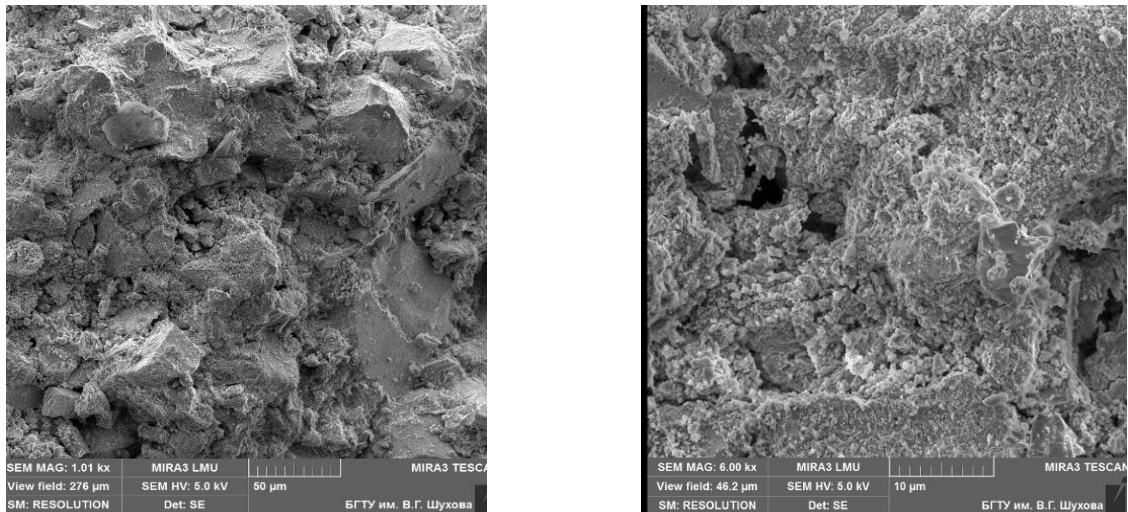
a



б



в



2

Рисунок 4.14 – Микроструктура гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, активированного разными щелочными компонентами:
a – NaOH, *б* – Na₂SiO₃; *в* – Na₂CO₃; *г* – контроль (система «шлак – цитрогипс»)

Анализируя микроструктуру исследуемых образцов консолидированных гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, следует отметить, что наиболее плотный и компактный (монолитный) характер с четко выраженными кристаллическими новообразованиями продуктов реакции и без рыхлых скоплений (которые, вероятно, могут ассоциироваться с продуктами выщелачивания или высолами, которые отслеживаются на поверхности Na₂CO₃ активированных образцов) наблюдается у системы шлакощелочного вяжущего, активированного Na₂SiO₃ (рисунок 4.14, б), не содержащей щелочной активатор. Микроструктура с меньшей долей кристаллических новообразований, но с сопоставимой компактностью наблюдается у консолидированного гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, активированного щелочью NaOH (рисунок 4.14, а). В свою очередь, микроструктурные особенности Na₂CO₃ активированного гипсосодержащего шлакощелочного композита (рисунок 4.14, в) характеризуются крайне низкой пористостью и рыхлостью, что может быть ассоциировано с присутствием структурообразующих C-A-S-H и Na-A-S-H фаз. При этом наблюдается густое заселение мелкими кристаллическими образованиями, которые, вероятно, могут быть ассоциированы с непрореагировавшими сульфатами кальция (цитрогипсом), а также метастабильными

карбонизированными структурами, ответственными за процессы высолообразования этой системы, что подтверждается визуальной оценкой рисунка 4.6 (глава 4.3.2).

Наиболее рыхлая структура с преобладающей долей непрореагировавших частиц шлакового компонента и цитрогипса характерна для системы «шлак – цитрогипс – вода» (рисунок 4.14, *з*).

Анализ рентгеновских профилей гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих систем (рисунок 4.15) позволил выявить наличие широкого спектра минерально-фазовых образований, которые в полной мере соответствуют данным ранее проведенных исследований относительно исследуемых вяжущих систем. В качестве контрольных (для сравнения) представлены бесщелочные системы: «шлак – вода» и система «шлак – цитрогипс – вода» (рисунок 5.15, *з*, *д*). Так, рентгеновский профиль контрольной системы «шлак – вода» преимущественно, представлен пиками отражений, характерными для карбоната кальция CaCO_3 (пики 29,4; 39,4; 43,2; 57,4 2θ) и, в меньшей степени – пиками С–S–Н фаз, в частности, тоберморита $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (пики в углах отражений 7 и 8 2θ).

В свою очередь, система «шлак – цитрогипс – вода» характеризуется менее интенсивными пиками CaCO_3 , и при этом содержит значительно большее количество пиков, отвечающих за С–S–Н фазы. При этом, в диапазоне углов отражения 25–35 2θ имеет место слабо выраженное гало, которое может быть ассоциировано с формированием аморфного С-А-S-Н геля. Также обращает на себя внимание наиболее интенсивный пик в области 25,6 2θ , который отвечает за присутствие непрореагировавшего цитрогипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в консолидированной вяжущей системе.

Для систем, активированных щелочными компонентами NaOH , Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 преобладают характерные пики отражений, которые соответствуют кристаллическим низкоосновным С–S–Н фазам, а также фазам этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (пики в углах отражений 9,1; 16; 3,8; 23,3; 31,4; 36,1; 43,4; 48,7 2θ). Также, в системе, активированной NaOH дополнительно присутствует гало в диапазоне углов отражений 27–35 2θ , ответственное за наличие аморфного С-А-S-Н геля.

Таким образом, полученные структурно-фазовые параметры рассматриваемых гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих систем подтверждают наличие в их составе структурообразующих фаз, что в полной мере согласуется с данными по прочности и плотности этих составов (таблица 4.12).

4.6. Выводы

Выявлено, что содержание в составе цитрогипса щелочных катионов Ca^{2+} обеспечивающих наличие щелочного активирующего агента в системе дает потенциальную возможность сокращения дополнительного введения щелочного активатора извне. Выявлено пагубное влияние избыточного содержания щелочного активатора (независимо от типа катиона щелочного металла: $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$) в шлакощелочном вяжущей системе на ее показатели компрессионной прочности. Установлено, что введение цитрогипса приводит к снижению эффективной концентрации других Na^+ - и Ca^{2+} щелочных компонентов, что позволяет в перспективе рассматривать ЦГ как альтернативный щелочной активатор в шлакощелочных системах.

Определено влияние компонентного состава шлакощелочного вяжущего на его сроки схватывания:

– для вяжущей системы с чистым шлаком без щелочного активатора, при введении цитрогипса сроки начала схватывания сокращаются незначительно, в то время как сроки конца схватывания сокращаются в большей степени.

– совместное действие компонентов шлака и цитрогипса способствует увеличению сроков схватывания по сравнению с чистой вяжущей системой из цитрогипса для вяжущих систем на основе эффективных щелочных активаторов NaOH и Na_2SiO_3 и сокращению сроков схватывания для системы, активированной Na_2CO_3 .

Установлено, что тип щелочного активатора в составе шлакощелочной вяжущей системы является определяющим фактором при выборе тепловлажностных условий ее консолидации.

Выявлена высокая значимость способа получения гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего на его прочностные характеристики. Наилучшие эксплуатационные показатели шлакощелочное вяжущее в присутствии цитрогипса демонстрирует с использованием выдержанного в течение 24 часов щелочного раствора при использовании следующей последовательности смешивания сырьевых компонентов: шлак → цитрогипс → выдержанный в течение 24 часов щелочной раствор.

Подобраны оптимальные условия твердения гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего в зависимости от типа активирующего агента.

Разработаны составы гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с пределом прочности при сжатии 34,4–74,5 МПа, при изгибе 4,1–10,2 МПа, средней плотностью 1971–2384 кг/м³.

Выявлена пригодность подобранных оптимальных составов гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих суспензий в рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига, по своим реологическим параметрам для использования в технологических процессах при получении материалов и изделий с их применением.

Установлены закономерности влияния типа щелочного активирующего агента совместно с добавкой цитрогипса на формирование микроструктуры и минерально-фазового состава гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего.

5 ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ВЯЖУЩЕГО

Как правило, спектр практических применений вяжущих систем детерминирован совокупностью их физико-механических, реологических, химических и микроструктурных параметров, а также технологическими особенностями исходного сырья и условиями синтеза конечного материала. Данная взаимосвязь «состав–структура–свойства–применение» представляет собой фундаментальный принцип материаловедческого проектирования строительных композитов.

Вместе с тем, представленные в настоящей работе, в совокупности с данными современных зарубежных публикаций [92, 95, 147, 148], позволяют сформулировать научно обоснованные рекомендации по рациональным областям применения гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих (рисунок 5.1).

Предложенный на рисунке 5.1 спектр областей применения учитывает не только прочностные характеристики материала, но и его специфические свойства, обусловленные присутствием сульфатных фаз: повышенную сульфатостойкость, ускоренное формирование ранней прочности, модифицированную кинетику схватывания, улучшенную адгезию к минеральным поверхностям и др. Таким образом, системный подход к проектированию гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих, основанный на глубоком понимании механизмов фазообразования и структурообразования в многокомпонентной системе «шлак – щелочной активатор – гипсосодержащий компонент», открывает возможности для создания специализированных материалов, отвечающих требованиям современного строительства при одновременном решении задач ресурсосбережения и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.



Рисунок 5.1. – Спектр строительных материалов на основе гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих

5.1. Подбор оптимальных составов мелкозернистого бетона на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

На данном этапе исследований при подборе оптимальных составов мелкозернистого бетона (МЗБ) на основе оптимально подобранных составов гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, было изучено влияние соотношения «вяжущее: заполнитель» на интенсивность снижения прочностных характеристик бетонного композита и значение его остаточной прочности по отношению к контрольному композиту (без заполнителя). В качестве экспериментальных соотношений «вяжущее: заполнитель» были выбраны значения 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 для каждого состава.

Для всех составов мелкозернистого бетона обеспечивалась равная подвижность смесей (ОК 2–4 см). Заформованные составы МЗБ твердели в течение 28 суток по следующему тепловлажностному режиму:

Формовка составов → Твердение в камере ТВО в течение 12 часов при температуре 70°C → Расформовка → Дальнейшая консолидация в нормальных лабораторных условиях до испытания.

В качестве экспериментальных образцов были подготовлены призмы размером 40×40×160 мм, в соответствии с ГОСТ 6133-2019 «Камни бетонные стеновые. Технические условия» [149]. Порядок определения прочностных показателей затвердевших экспериментальных образцов-балочек осуществлялся согласно указанному нормативному документу.

Полученные экспериментальные данные были конвертированы в формат графических зависимостей, отраженных на рисунке 5.2.

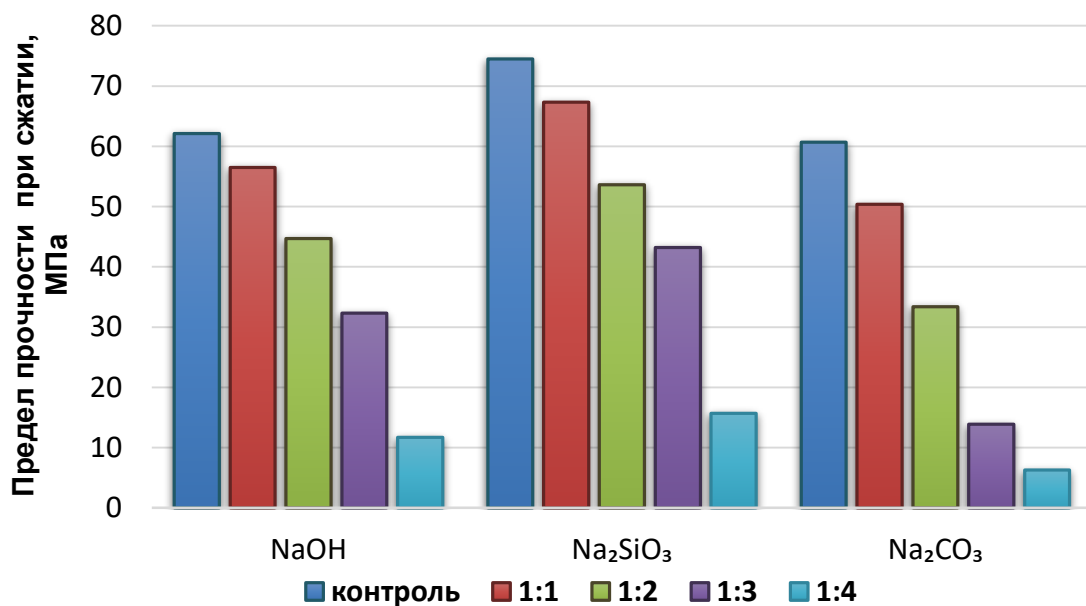


Рисунок 5.2 – Предел прочности при сжатии составов МЗБ при разном соотношении «вяжущее – заполнитель»

На основе проведенных исследований были предложены составы мелкозернистого бетона (МЗБ) на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Рациональные составы и свойства МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

Компоненты МЗБ, %							Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Класс прочности на сжатие *	Марка по морозостойкости
Шлак	ЦГ	Щелочной активатор			Песок	Вода				
		NaOH	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ CO ₃						
28,2	1,6	2,6	–	–	59,6	10,6	2080	32,3	22,5	50
27,5	1,9	–	2,4	–	58,7	11,9	2150	43,2	30	50
27,6	1,4	–	–	2,8	58,1	12,8	2003	13,9	15	15
Существующие аналоги										
Силикатный кирпич							1850–1940	–	>7,5	>15
Керамический кирпич							1600–1700		>7,5	>75
Камень стеновой цементный							2150–2250		>2,5	>15
Керамзитобетон							650–1450		>5	>50
Требования согласно ГОСТ 26633-2015 [150]							–		>2,5	>50

**Согласно ГОСТ 6133-2019, для камней стеновых из МЗБ: марка по прочности при сжатии – не менее 50, марка по морозостойкости – не менее 15.*

Таким образом, разработаны составы мелкозернистого бетона на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с показателями средней плотности 2003–2150 кг/м³, классами прочности на сжатие В10–В30, марками по морозостойкости F15–F50.

Согласно данным, приведенным в таблице 5.1, предложенные составы МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, удовлетворяют требованиям, соответствующим для камней стеновых согласно ГОСТ 6133-2019.

5.2. Оценка усадочных деформаций МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

Оценивая перспективы применения бетонных материалов на основе разработанных в данном диссертационном исследовании составов гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, важно еще раз отметить, что несмотря на бесспорные преимущества шлакощелочных бетонов, такие как высокие прочностные характеристики, долговечность, высокая устойчивость к атмосферным воздействиям, химическим агрессивным средам и открытому огню, высокая доступность и относительно низкая стоимость сырья, а также экологичность, важно учитывать и их недостатки, которые влекут за собой ограничения их области применения, среди которых – склонность к усадочным деформациям в процессе твердения с последующим образованием как поверхностных, так и глубинных трещин и, как следствие, снижение эксплуатационных характеристик строительного изделия [151].

Согласно имеющимся данным в литературных источниках [152–154] была выявлена способность гипсосодержащих компонентов к снижению усадочных деформаций в составе систем щелочной активации.

В связи с этим, на данном этапе исследования было изучено влияние добавки цитрогипса, на усадочные деформации разработанных составов МЗБ (данные таблицы 5.1) на основе предложенных оптимальных составов гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих различного компонентного состава [155]. Для

возможности сравнения искомых результатов параллельно были заформованы составы МЗБ из аналогичных составов вяжущих, но без добавки цитрогипса (таблица 5.2).

На стадии подготовки полученная сырьевая смесь была заформована в разъемные цилиндрические пластиковые формы.

Таблица 5.2. – Компонентные составы экспериментальных составов МЗБ

№ п/п	Компонентный состав МЗБ					
	Шлак	Вода	Na ₂ CO ₃	NaOH	Na ₂ SiO ₃	ЦГ
1	+	+	+	–	–	–
2	+	+	–	+	–	–
3	+	+	–	–	+	–
4	+	+	+	–	–	+
5	+	+	–	+	–	+
6	+	+	–	–	+	+

Экспериментальные образцы заформованы в виде цилиндров диаметром 28,7 мм, длиной 229 мм. Определение усадочных деформаций затвердевших образцов МЗБ осуществлялось на приборе, предназначенном для определения линейной усадки-расширения, представленном на рисунке 5.3.

Приготовление сырьевых смесей МЗБ осуществлялось в результате тщательного перемешивания компонентов с целью обеспечения их равномерного распределения в объеме.

После формования образцы были помещены в камеру нормального твердения: с температурой 23 ± 3 °С, относительной влажностью ≈ 95 % с целью активации структурообразующего процесса в среде повышенной влажности, а также во избежание / снижения одновременного эффекта от воздушной и аутогенной усадки (в случае ТВО). В возрасте 3 суток образцы были подвергнуты расформовке.

Полученные данные были подвергнуты статистическому анализу для определения статистической значимости различий между образцами с разными щелочными активаторами, а также, в присутствии/отсутствии гипсосодержащего компонента. Это позволило выявить их влияние на исследуемые свойства шлакощелочных вяжущих.

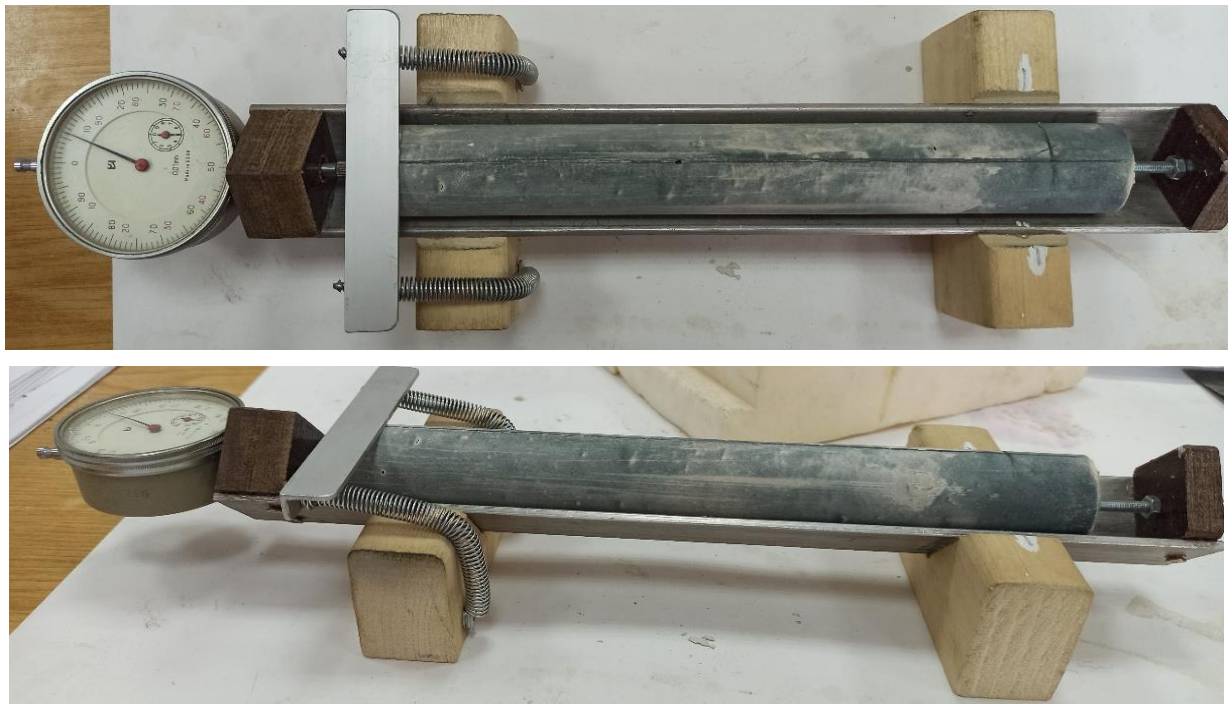


Рисунок 5.3. – Внешний вид образца МЗБ в процессе определения его линейных усадочных деформаций

Испытания проводились в несколько этапов в различном возрасте твердения: на 3, 5, 10, 14 и 28 сутки после формовки образцов. Этот подход позволил изучить изменения усадочных деформаций экспериментальных составов МЗБ в течение выбранного для исследования временного промежутка и определить динамику их развития с течением времени.

Важно отметить, что образцы-цилиндры после расформовки не имели никаких видимых повреждений, таких как сколы или трещины. Это обеспечило точность и достоверность результатов испытаний, что полностью исключило возможные внешние факторы, которые могли бы исказить получаемые данные.

Полученные результаты по усадочным деформациям представлены на рисунке 5.4.

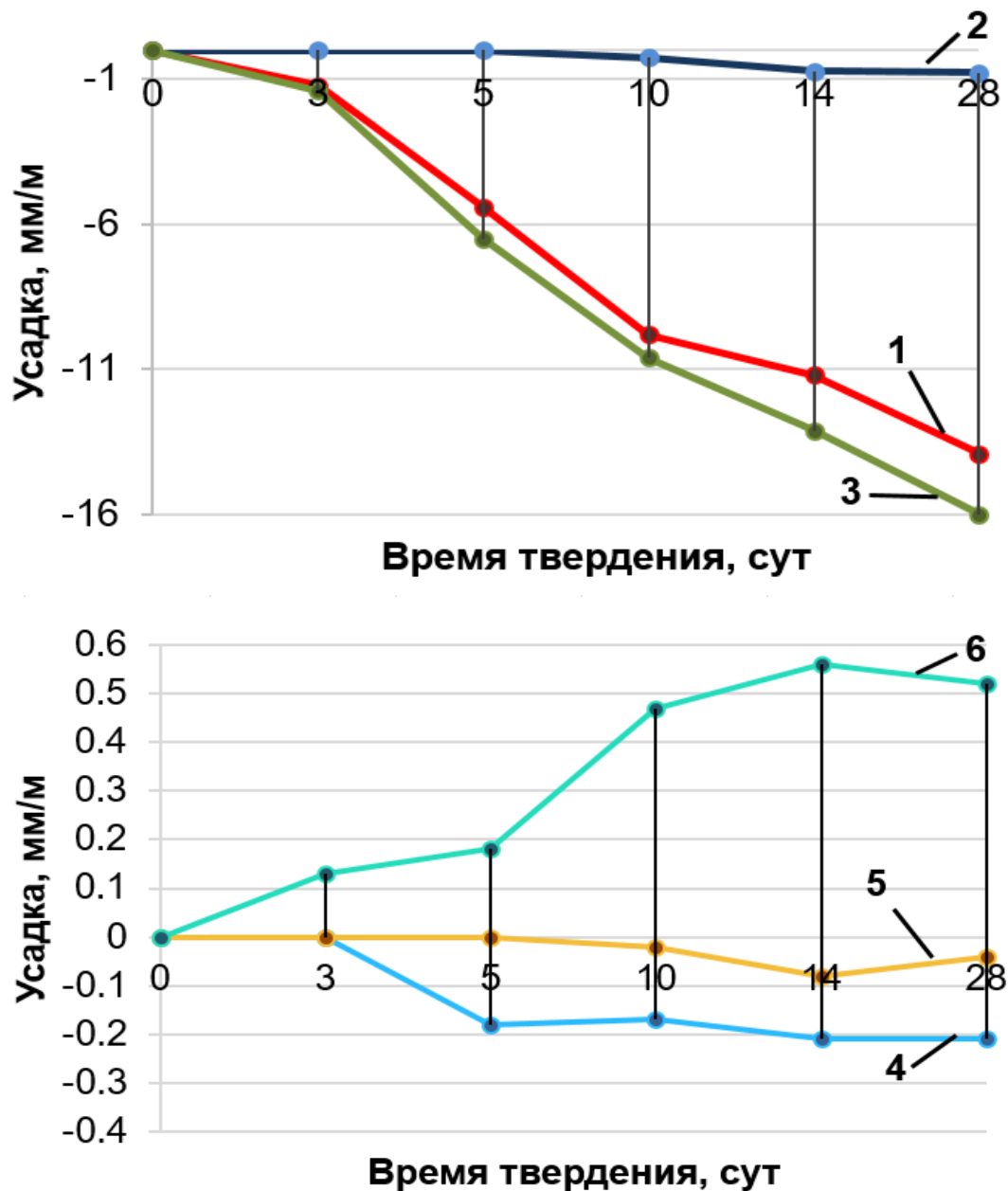


Рисунок 5.4. – Влияние состава МЗБ на кинетику усадочных деформаций в процессе твердения

На основании полученных экспериментальных данных, представленных на рисунке 5.4, следует отметить, что для составов МЗБ №1, №2 и №3, активированных щелочами Na_2CO_3 , NaOH и Na_2SiO_3 соответственно, но не содержащих в своем составе добавки цитрогипса, наблюдаются усадочные

деформации на всем протяжении исследуемого периода времени (до 28 суток твердения), которые варьируются в значительном диапазоне, в зависимости от типа щелочного активатора. Так, минимальную усадку демонстрирует композиция, активированная Na_2CO_3 (состав №1, значения не превышают 1 мм/м). В свою очередь, композиции, активированные NaOH и Na_2SiO_3 (составы №2 и №3 соответственно), демонстрируют значительно более высокие показатели усадки: 13–16 мм/м.

При введении цитрогипса в шлакощелочные вяжущие системы в составе МЗБ картина динамики усадочных деформаций во времени меняется значительным образом для композиций, активированных Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 (составы №4 и №6).

Так, для бетонной композиции с цитрогипсом, активированной Na_2SiO_3 (состав №6), в течение 28 суток наблюдается «обратная усадка», т.е. расширение системы до 0,55 мм/м, причем, на временном интервале 5–14 суток расширение протекает наиболее интенсивно с последующим замедлением и выполаживанием кривой к 28 суткам твердения. Для состава, активированного Na_2CO_3 и содержащего добавку цитрогипса (состав №4), усадочные деформации существенно снижаются по сравнению с бесгипсовым аналогом (состав №1), не превышая соответствующие показатели: 0,2 мм/м.

Минимальные колебания по усадочным деформациям фиксируются для бетонной композиции, активированной NaOH , в сторону снижения усадки при добавлении цитрогипса от 0,77 до 0,08 мм/м.

Таким образом полученные закономерности позволили установить, что введение добавки цитрогипса в своей оптимальной дозировке в исследуемые оптимальные композиции МЗБ по-разному влияет на характер усадочных деформаций, но, в целом, способствует снижению усадочных деформаций до 10 раз в зависимости от типа щелочного активатора.

5.3. Технология производства камней стеновых из МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

Для производства камней стеновых на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего высокого качества с требуемыми технико-

эксплуатационными параметрами необходимо принимать во внимание широкий спектр технологических факторов. В связи с этим стоит отметить, что при производстве камней стеновых из гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих на основе доменного гранулированного шлака и цитрогипса, важно контролировать такие параметры как: химический, фазово-минеральный и гранулометрический составы исходного алюмосиликатного компонента и модифицирующих добавок, тип и концентрацию применяемого щелочного активатора, щелочность реакционной среды, точность дозирования, а также термовлажностный режим твердения. В рамках выполнения диссертационного исследования была предложена технология получения камней стеновых из гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего на основе доменного гранулированного шлака и цитрогипса (рисунок 5.5).

Основными технологическими операциями в производстве камней стеновых из мелкозернистого бетона на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с использованием доменного гранулированного металлургического шлака и цитрогипса являются: 1) дробление и сортировка шлака; 2) помол шлака в мельницах с истирающим видом измельчения; 3) приготовление щелочного раствора; 4) получение вяжущего путем щелочной активации сухой сырьевой смеси из шлака и цитрогипса; 5) приготовление растворной смеси путем смешения вяжущего и заполнителя 6) формовка изделий; 7) тепловлажностная обработка; 8) расформовка и калибровка изделий; 8) контроль качества полученного материала; 9) упаковка; 10) складирование готовых изделий или отгрузка потребителю.

Исходный доменный гранулированный шлак и цитрогипс доставляют непосредственно из отвалов на производственное предприятие автомобильным транспортом и размещают в складские помещения (1).

Щелочные компоненты доставляют в герметичной упаковке от производителя и помещают в герметичные контейнеры (2). Со склада шлак поступает в зону измельчения: на дробильное оборудование, при необходимости, (3), а затем – в помольный агрегат (4). Далее твердофазные компоненты по конвейеру для транспортировки сырья (5) направляются в бункера для хранения сырьевых материалов (6–10). Через весовые дозаторы (12–13) необходимое количество шлака и цитрогипса поступает в смеситель для подготовки гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего (17).

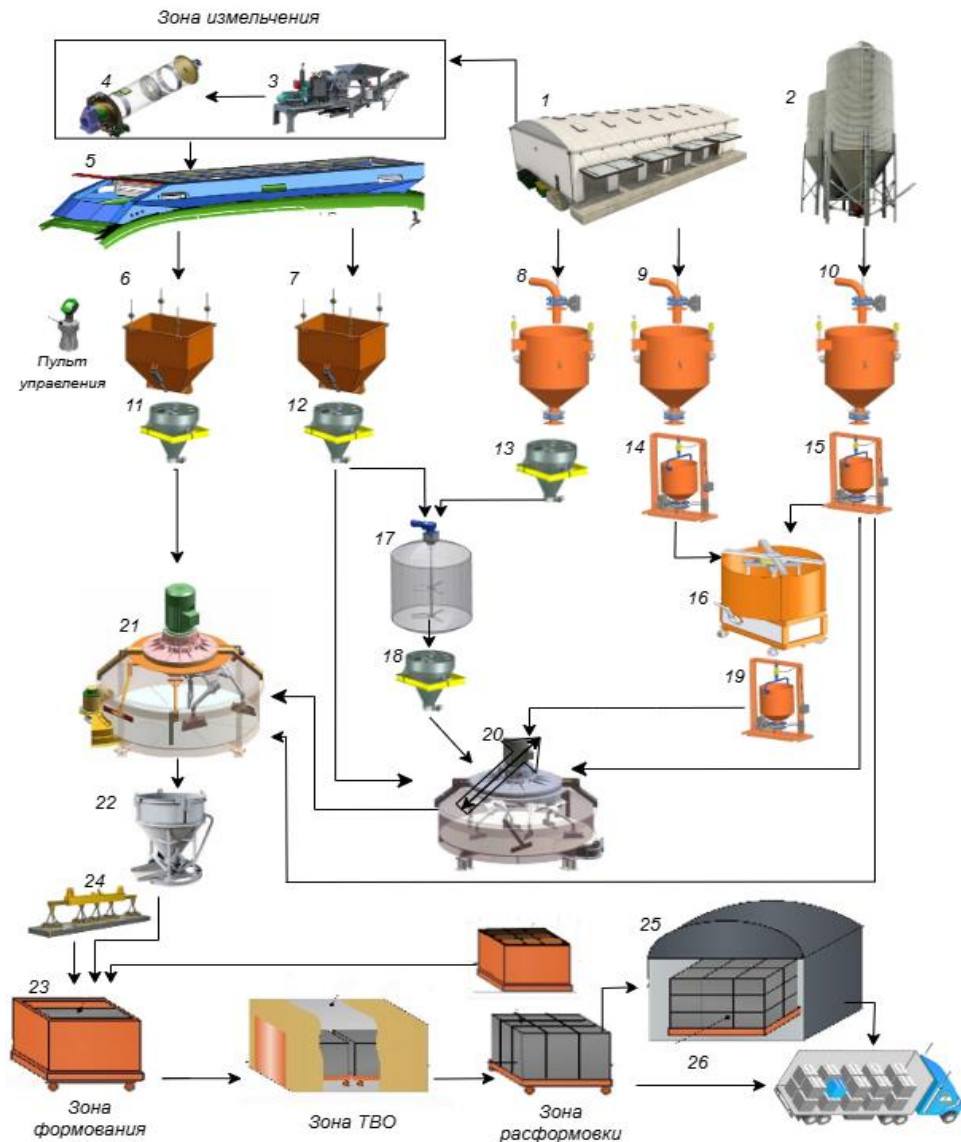


Рисунок 5.5. – Технологическая схема производства камней стеновых из гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих: 1 – хранилище сырьевых компонентов; 2 – контейнеры для хранения щелочных активаторов; 3 – дробилка; 4 – мельница; 5 – конвейер для транспортировки сырья; 6, 7, 8, 9, 10 – расходные бункеры мелкого заполнителя, шлака, цитрогипса, щелочного активатора и воды, соответственно; 11, 12, 13, 14, 15 – дозаторы мелкого заполнителя, шлака, цитрогипса, щелочного активатора и воды, соответственно; 16 – смеситель для подготовки щелочного раствора; 17 – смеситель для подготовки гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего; 18, 19 – весовые дозаторы для сухой сырьевой смеси и щелочного раствора, соответственно; 20 – смеситель для получения вяжущего; 21 – бетоносмеситель для получения МЗБ смеси; 22 – воронка для подачи готовой бетонной смеси, 23 – каркас-форма для формования; 24 – траверса с пуансоном; 25 – склад хранения для готовой продукции; 26 – отправка продукции потребителю

Параллельно с этим, через весовые дозаторы (14, 15) вода и щелочной активатор поступают в смеситель для приготовления щелочного раствора (16) с последующей его подачей в смеситель (17). В смесителе, для приготовления гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего (17), осуществляется совместное перемешивание твердых компонентов и щелочного раствора до образования гомогенной смеси. Длительность и процесса получения гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего может варьироваться в зависимости от мощности мельницы и габаритных размеров смесителей.

Дальнейший процесс производства растворных МЗБ смесей из гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего включает в себя введение мелкого заполнителя из бункера (6), приготовленного вяжущего из смесителя (20) и введения дополнительного количества воды из бункера (10) через дозатор (15) непосредственно в бетоносмеситель (21), где, результате перемешивания происходит равномерное распределение заполнителя по объему вяжущего и, соответственно, по объему будущего готового изделия.

Дозировка компонентов должна осуществляться с высокой точностью. Далее приготовленная МЗБ смесь через воронку (22) подается в зону формовки изделий посредством каркас-формы (23) и прессующей траверсы с пуансоном (24), с последующей их ТВО обработкой, расформовкой и отгрузкой на склад готовой продукции (25) или непосредственно потребителю (26).

Таким образом, предложена технология производства камней стеновых из гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего на основе доменного гранулированного шлака и цитрогипса, внедрение которой не требует существенного изменения в действующих линиях по выпуску традиционного мелкозернистого цементобетона.

5.4. Технико-экономическое обоснование эффективности производства МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

5.4.1. ТЭО эффективности производства гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих

В рамках проведённого технико-экономического анализа осуществлена количественная оценка экономической эффективности разработанных

оптимизированных рецептур гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего. Расчёт материальных затрат базировался на актуальных рыночных ценах сырьевых компонентов, полученных от промышленных поставщиков.

Удельный расход материалов на единицу объёма (1 м³) гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, синтезированного на основе исследованных техногенных компонентов – доменного гранулированного шлака Новолипецкого металлургического комбината (г. Липецк) и цитрогипса АО БЗЛК «ЦитроБел» (г. Белгород), представлен в таблице 5.3. В качестве контрольного состава для сравнительной оценки рассчитаны материальные издержки на производство цементного камня с использованием портландцемента ЦЕМ I 42,5Н (в соответствии с ГОСТ 31108-2016).

Таблица 5.3 – Материальные затраты на производство гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего

№ состава	Компоненты	Ед. измерения	Норма расхода на 1 м ³	Стоимость за ед., руб.	Себестоимость общая, руб.
1	Шлак	кг	1449,5	0,9	1304,5
	Na ₂ CO ₃		144,1	40	5764
	Цитрогипс		72,2	0	0
Итого					7068,5
2	Шлак	кг	1463,3	0,9	1316,9
	NaOH		134,1	73	9789,3
	Цитрогипс		82	0	0
Итого					11106,2
3	Шлак	кг	1370,7	0,9	1233,6,5
	Na ₂ SiO ₃		120,5	46	5543
	Цитрогипс		90,2	0	0
Итого					6776,6
4	ПЦ ЦЕМ I 42,5Н	кг	1804	9,6	17318,4
Итого					17318,4

Результаты расчётов свидетельствуют о том, что стоимость сырьевых компонентов для получения 1 м³ гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего составляет:

- при использовании Na₂CO₃ в качестве щелочного активатора – 7 068,5 руб./м³;
- при использовании NaOH в качестве щелочного активатора – 11 106,2 руб./м³.
- при использовании Na₂SiO₃ в качестве щелочного активатора – 6 776,6 руб./м³.

Для сравнения, материальные затраты на приобретение портландцемента ЦЕМ I 42,5Н составляют 17 318,4 руб./м³.

Относительное изменение материальных издержек ΔС гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих по отношению к традиционному цементному вяжущему определено по формуле (5.1):

$$\Delta C = \frac{C_{\text{ЩЦ}} - C_{\text{ЩЩВи}}}{C_{\text{ЩЩВи}}} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где: ΔС – относительное снижение материальных издержек, %;

$C_{\text{ЩЦ}}$ – стоимость материалов для 1 м³ цементного камня на основе портландцемента, руб./м³;

$C_{\text{ЩЩВи}}$ – стоимость материалов для 1 м³ гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, руб./м³.

Полученные данные (таблица 5.3) демонстрируют экономический потенциал внедрения технологии производства гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего, применение которого позволяет снизить материальные затраты на 55,9–155 %, по сравнению с традиционным портландцементом при сопоставимых эксплуатационных характеристиках конечных материалов.

На основании расчетов изменения стоимости материальных издержек гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего для составов: 1, 2 и 3 составили, 145 %, 55,9 %, 155 %, соответственно.

Далее был осуществлен расчёт изменения материальных затрат на изготовление гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего (выпуск продукции – 1345 м³/год, по данным АО «Себряковцемент» на 2025 г.) с использованием формулы (5.2):

$$\mathcal{E}_{год} = (M_1 - M_2) \cdot V_{год}, \quad (5.2)$$

где M_1 – материальные затраты до внедрения мероприятия, руб;

M_2 – материальные затраты после внедрения мероприятия, руб;

$V_{год}$ – годовой выпуск продукции, м³/год.

На основании расчёта годовые изменения материальных затрат на изготовление оптимальных составов гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего следующие:

Состав 1	13786,1 тыс. руб.
Состав 2	8355,4 тыс. руб.
Состав 3	14178,7 тыс. руб.

5.4.2. ТЭО эффективности производства МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего различного состава

На заключительном этапе экспериментально-теоретических исследований проведена количественная оценка производственных издержек для рационально подобранных рецептур МЗБ (таблица 5.4), разработанных в главе 5 диссертационной работы (таблица 5.1) с классом прочности на сжатие не менее В10.

Изменение материальных затрат на 1 м³ МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего по сравнению с МЗБ В10 на основе портландцемента составляет, согласно расчетной формуле (5.1):

Состав 1:

$$4132,3 - 1171,8 = 2960,6 \text{ руб, или}$$

$$\frac{4132,3 - 1171,8}{1171,8} \cdot 100 = 252\%$$

Состав 2:

$$4132,3 - 1318,2 = 2814,1 \text{ руб, или}$$

$$\frac{4132,3 - 1318,2}{1318,2} \cdot 100 = 213\%$$

Состав 3:

4132,3 – 1185,5 = 2946,8 руб, или

$$\frac{4132,3-1185,5}{1185,5} \cdot 100=248\%$$

Таблица 5.4 – Материальные затраты на производство МЗБ класса по прочности на сжатие \geq В10

№ состава	Компоненты	Ед. измерения	Норма расхода на 1 м ³	Стоимость за ед., руб.	Себестоимость общая, руб.	Марка по прочности
1	Шлак	кг	592,2	0,9	532,9	В10
	Na ₂ CO ₃		6,0	40,0	240,0	
	Цитрогипс		3,0	0,0	0,0	
	Кварцевый песок		1246,8	0,32	398,9	
Итого					1171,8	
2	Шлак	кг	623,2	0,9	560,9	В30
	NaOH		4,6	73	335,8	
	Цитрогипс		3,5	0,0	0,0	
	Кварцевый песок		1317,2	0,32	421,5	
Итого					1318,2	
3	Шлак	кг	597,8	0,9	538,0	В30
	Na ₂ SiO ₃		5,2	46	239,2	
	Цитрогипс		4,1	0,0	0,0	
	Кварцевый песок		1276,1	0,32	408,3	
Итого					1185,5	
4	ПЦ ЦЕМ I 42,5Н	кг	378,6	9,6	3628,8	В10
	Кварцевый песок		1573,5	0,32	503,5	
Итого					4132,3	

На следующем этапе технико-экономического исследования был осуществлен расчет изменения материальных затрат (предполагаемый выпуск

продукции – 10000 м³/год) на изготовление МЗБ:

Состав 1:

$$\mathcal{E}_{\text{год}} = (4132,3 - 1171,8) \cdot 10000 = 29606 \text{ тыс. руб.}$$

Состав 2:

$$\mathcal{E}_{\text{год}} = (4132,3 - 1318,2) \cdot 10000 = 28141 \text{ тыс. руб.}$$

Состав 3:

$$\mathcal{E}_{\text{год}} = (4132,3 - 1185,5) \cdot 10000 = 29468 \text{ тыс. руб.}$$

Технико-экономический расчет и анализ полученных данных для рассмотренных составов МЗБ класса по прочности на сжатие $\geq B10$ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с точки зрения материальных затрат производства прослеживается технико-экономическая эффективность по сравнению с МЗБ на основе портландцементного аналога этого же класса и ниже сокращение материальных затрат составляет для МЗБ:

- на основе Na₂CO₃ активированного вяжущего – 252 %;
- на основе NaOH активированного вяжущего – 213 %;
- на основе NaSiO₃ активированного вяжущего – 248 %.

Таким образом, экономия от внедрения разработки по себестоимости сырьевых компонентов составила более чем в 2 раза.

5.5. Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования

С целью подтверждения состоятельности предложенных составов и принципов получения гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего и мелкозернистого бетона на его основе, получено положительное решение на выдачу патента (Заявка на патент № 2025118672 от 7.07.2025 г.) [156]; подписан протокол о намерениях создания технологического комплекса по производству гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих (Приложение А); осуществлена промышленная апробация основных результатов работы на предприятии ООО «ФИНТ» (г. Белгород). На полупромышленной установке получено гипсосодержащее шлакощелочное вяжущее, выпущена партия камней стеновых на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего (Приложение Б).

Для внедрения результатов диссертационного исследования разработаны нормативные документы: стандарт организации СТО 02066339-092-2025 на вяжущее шлакощелочное гипсосодержащее (Приложение В); стандарт организации СТО 02066339-096-2025 на камни стеновые из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего (Приложение Г); технологические регламенты на производство вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего (Приложение Д); камней стеновых из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего (Приложение Е).

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленной апробации используются в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке бакалавров 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» (Приложение Ж).

Актуальность, а также научная и практическая значимость диссертационного исследования подтверждается ее выполнением при финансовой поддержке в рамках Гос. задания Минобрнауки на создание в 2021 году новых лабораторий, в том числе, под руководством молодых перспективных исследователей национального проекта «Наука и университеты» по научной теме: «Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов применения продуктов переработки» (FZWG-2024-0001). 2024–2026 гг.

5.6. Выводы

Разработаны составы мелкозернистого бетона на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с показателями средней плотности 2003–2150 кг/м³, классами прочности на сжатие В10–В30, марками по морозостойкости F15–F50.

Установлено, что введение добавки цитрогипса в своей оптимальной дозировке в исследуемые оптимальные композиции МЗБ по-разному влияет на характер усадочных деформаций, но, в целом, способствует снижению усадочных деформаций до 10 раз в зависимости от типа щелочного активатора.

Предложена технология производства камней стеновых на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с учетом генетических характеристик применяемых твердофазных сырьевых компонентов – доменного гранулированного шлака и цитрогипса, и используемых щелочных активаторов; эффективных технологических условий синтеза системы «доменный гранулированный шлак – цитрогипс – щелочной компонент», внедрение которой не требует существенного изменения в действующих линиях по изготовлению мелкозернистого бетона и изделий на основе ПЦ.

Выявлена технико-экономическая эффективность МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего по сравнению с МЗБ на основе ПЦ: для бетона на основе Na_2CO_3 -активированного вяжущего сокращение материальных затрат составило 252 %; для бетона на основе NaOH -активированного вяжущего сокращение материальных затрат – 213 %; для бетона на основе Na_2SiO_3 -активированного вяжущего сокращение материальных затрат – 248 %.

Для внедрения в производственный процесс предложенных составов гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего и мелкозернистого бетона была разработана необходимая нормативная документация: технологические регламенты, стандарты организации.

С целью подтверждения состоятельности предложенных составов и принципов получения гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего и мелкозернистого бетона на его основе, подписан протокол о намерениях создания технологического комплекса по производству гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих; осуществлена промышленная апробация основных результатов работы на предприятии по производству камней стеновых; а также апробация в образовательном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке бакалавров, магистров и кадров высшей квалификации.

Актуальность, а также научная и практическая значимость диссертационного исследования подтверждается ее выполнением при финансовой поддержке в рамках Гос. задания Минобрнауки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с использованием цитрогипса и мелкозернистого бетона на его основе, заключающееся в совместной щелочной активации алюмосиликатного и гипсосодержащего компонентов с учетом совокупности генетических характеристик сырья: химического, фазово-минерального и гранулометрического составов, морфологических и физико-механических свойств металлургических шлаков и цитрогипса, их реакционной способности в условиях высокощелочной среды, природы щелочного активатора; а также в учете термовлажностных условий твердения вяжущей системы.

Установлен характер влияния цитрогипса при модифицировании шлакощелочного вяжущего на его структурообразование. Цитрогипс в составе шлакощелочной вяжущей системы в процессе взаимодействия с щелочным активатором выступает «поставщиком» SO_4^{2-} -анионов и Ca^{2+} -катионов, способствуя тем самым формированию дополнительных структурообразующих продуктов реакции: этtringита, тоберморита, C-S-N и C-A-S-N фаз. Щелочные активаторы проранжированы по степени увеличения эффективности их использования в составе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Установлены закономерности влияния рецептурных факторов, а именно, количества и соотношения компонентов в гипсосодержащем шлакощелочном вяжущем (доменного гранулированного шлака, щелочного активатора, цитрогипса) и мелкого заполнителя (кварцевого песка) на физико-механические характеристики вяжущего и мелкозернистого бетона, позволяющие провести многокритериальную оптимизацию и установить рациональные границы варьирования рецептурно-технологических факторов, дополняющие систему структурной методологии строительного материаловедения.

Расширены теоретические представления о закономерностях влияния природы щелочного активатора на технологические параметры эффективных условий термовлажностной обработки и, как следствие, процесса твердения и формирования эксплуатационных характеристик конечных гипсосодержащих шлакощелочных композитов, расширяющие представления о направленном структуро- и фазообразовании в вяжущих системах щелочной активации.

Установлен эффект совместного действия щелочного активирующего агента и цитрогипса на динамику структурообразования и твердения шлакощелочного вяжущего, который проявляется в сокращении сроков начала и конца схватывания вяжущей системы.

Экспериментально доказана возможность синтеза ГШЩВ в разных тер-

мовлажностных условиях (н.у. и ТВО) с пределом прочности при сжатии 2,3–74,5 МПа; при изгибе 0,7–10,2 МПа; средней плотностью 1971–2384 кг/м³.

Дополнены теоретические представления о влиянии цитрогипса на характер и динамику усадочных деформаций в процессе твердения МЗБ на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего. Введение цитрогипса в своей оптимальной дозировке способствует снижению усадочных деформаций МЗБ до 10 раз в зависимости от природы щелочного активатора.

Разработаны составы мелкозернистого бетона на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с показателями средней плотности 2000–2150 кг/м³, классами прочности на сжатие В10–В30, марками по морозостойкости F15–F50.

Предложена технология производства камней стеновых на основе гипсосодержащего шлакощелочного вяжущего с учетом генетических характеристик применяемых твердофазных сырьевых компонентов – доменного гранулированного шлака и цитрогипса, и используемых щелочных активаторов; эффективных технологических условий синтеза системы «доменный гранулированный шлак – цитрогипс – щелочной компонент», внедрение которой не требует существенного изменения в действующих производственных линиях по изготовлению мелкозернистого бетона и изделий на основе ПЦ.

Для внедрения предложенных научно-обоснованных технологических решений синтеза ГШЩВ и производства мелкозернистого бетона разработаны соответствующие нормативные документы: стандарты организации и технологические регламенты. Подписан протокол о намерениях с ООО «ФИНТ», осуществлена опытно-промышленная апробация на базе промышленного предприятия ООО «ФИНТ» по производству камней стеновых.

Технико-экономическая эффективность МЗБ на основе ГШЩВ по сравнению с МЗБ на основе ПЦ составила от 213 до 252 %, в зависимости от типа применяемого щелочного активатора, что обусловлено более низкой энергоемкостью технологического процесса, а также расширением сырьевой базы для производства строительных материалов за счет вовлечения более дешевого, но качественного сырья в виде крупнотоннажных промышленных отходов.

Полученные результаты могут быть **рекомендованы** для использования: в синтезе гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих разного компонентного состава, а также при производстве изделий из мелкозернистого бетона, ориентированных для применения в промышленном и гражданском строительстве; в образовании – в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров

Перспективы дальнейших исследований следует рассматривать в аспекте расширения техногенной гипсосодержащей сырьевой базы для строительных композитов на основе бесклинкерных минеральных вяжущих щелочной активации в рамках системного подхода к эксплуатационным требованиям и технологическим параметрам синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дикарёва, В.А.* Проблемы и перспективы развития экодостоинства в России / В.А. Дикарёва, Л.Н. Баранова // Экономика и предпринимательство. – 2014. – № 11-2(52). – С. 47–49.
2. *Лесовик, В.С.* Строительные материалы. Настоящее и будущее / В.С. Лесовик // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12. – № 1(100). – С. 9–16.
3. *Борисова, Н.И.* Глобальные и региональные аспекты современного развития экологического строительства / Н.И. Борисова, А.В. Борисов // Актуальные проблемы экономики и менеджмента. – 2016. – №1(9). – С. 19–27.
4. *Shepelev, I.I.* Ecological aspects of technogenic material application in road construction technologies / I.I. Shepelev, E.N. Eskova, S.O. Potapova, S.V. Khizhyak, N.N. Vochkov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 315(5). – № 52019. – DOI: 10.1088/1755-1315/315/5/052019.
5. *Лукутцова, Н.П.* Моделирование состава мелкозернистого бетона с золошлаковой смесью и суперпластификатором / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Е.Ю. Горностаева, С.Н. Головин, Н.В. Золотухина // Вестник ВСГУТУ. – 2022. – № 2(85). – С. 71–77. – DOI 10.53980/24131997_2022_2_71. – EDN QXOFBE.
6. *Муртазаев, С.А.Ю.* Пути декарбонизации строительной отрасли как современный вызов для получения низкоуглеродных строительных материалов / С. А. Ю. Муртазаев, Л. Р. Бекмурзаева, М. Ш. Саламанова, М.С. Сайдумов, Р.С. Витаргова // Строительные материалы. – 2024. – № 9. – С. 51–57. – DOI 10.31659/0585-430X-2024-828-9-51-57.
7. *Бондарев, Б.А.* Новые возможности применения некондиционного сырья в строительстве / Б.А. Бондарев, М.Ш. Саламанова, З.Х. Исмаилова // Строительные материалы. – 2023. – № 7. – С. 49–53. – DOI 10.31659/0585-430X-2023-815-7-49-53.
8. *Явинский, А.В.* Кинетика набора прочности смешанного вяжущего / А.В. Явинский, И.Л. Чулкова // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. – 2023. – Т. 20. – № 1(89). – С. 158–166. – DOI 10.26518/2071-7296-2023-20-1-158-166.

9. *Лукутцова, Н.П.* Композиционный заполнитель для легких бетонов с использованием хризотилцементных и золошлаковых отходов / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Г.Н. Соболева, Н.В. Золотухина, А.А. Обыденная // Строительные материалы. – 2021. – № 8. – С. 53–59. – DOI 10.31659/0585-430X-2021-794-8-53-59. – EDN UTSTUJ.

10. *Kearsley, E.P.* The use of recycled building materials as aggregate for concrete / E.P. Kearsley, H.F. Mostert // Concrete Beton Journal. – 2012. – №132. – Pp. 8–12.

11. *Чулкова, И.Л.* Оценка эффективности использования золы при производстве железобетонных конструкций / И.Л. Чулкова, С.М. Кузнецов // Бетон и железобетон. – 2010. – № 6. – С. 13–16.

12. *Калашников, В.И.* Активизация малоактивных отвалных 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.

13. *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>.

14. *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.

15. *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.

16. *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.

17. *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>.

18. *Кожухова, Н.И.* 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 // Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова. – Белгород, 2025. – 640 с.

19. *Саламанова, М.Ш.* Промышленный опыт внедрения бесклинкерных вяжущих щелочной активации / М.Ш. Саламанова, З.Х. Исмаилова // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2021. – Т. 48, № 3. – С. 106-116. – DOI 10.21822/2073-6185-2021-48-3-106-116.

20. *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.

21. *Голосова, А.С.* Влияние кальциевого компонента на структуру и механические свойства щелочеактивированных композиций на основе золы-уноса ТЭЦ-22 / А.С. Голосова, Н.Н. Клименко, Л.М. Делицын // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 4(239). – С. 21–23

22. *Rakhimova, N.* Upcycling of concrete wastes as precursors in alkali-activated materials: A review / N. Rakhimova, C. Shi // Construction and Building Materials. – 2024. – Vol. 436. – P. 136978. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2024.136978.

23. *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.

24. Черноусов, Н.Н. Прогнозирование характера деформирования изгибаемых 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.

25. 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.

26. Rakhimova, N. Alkali-activated bentonite clay-limestone cements / N. Rakhimova, V. Morozov, A. Eskin // Magazine of Civil Engineering. – 2023. – No. 6(122). – DOI 10.34910/MCE.122.6.

27. Сарсенбаев Н.К., Возможности экологически устойчивого развития низкоуглеродных технологий в производстве цемента / Н.К. Сарсенбаев, М.Ш. Саламанова, Б.К. Сарсенбаев, Г.Р. Сауганова, Р.С. Федюк, М.М. Бегентаев, А.С. Колесников, А.А. Абдуова Строительные материалы и изделия. – 2025. – Том 8(4). – № 1. <https://doi.org/10.58224/2618-7183-2025-8-4-1>.

28. Pudron, A.O. The action of alkalis on blast furnace slag / A.O. Pudron // Journal of Society of Chemical Industry. – 1940. – № 59. – Pp. 191–202.

29. Feret, R. Slag for the manufacture of cement / R. Feret // Revue des materiaux deconstruction et de travaux public. – 1939. – Pp. 121–126.

30. Глуховский, В.Д. Новый строительный материал / В.Д. Глуховский, Т.А. Пашков, И.А. Яворский // Бюллетень технической информации Главкиевстроя. – 1957. – № 2. – С. 43–47.

31. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях / В.Д. Глуховский // Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1981. – 224 с.

32. Глуховский, В.Д. Грунтосиликаты / В.Д. Глуховский // Киев: Госстройиздат УССР, 1959. – 64 с.

33. Глуховский, В.Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, С.Е. Максунув // Киев: Вища школа, 1991. – 243 с.
34. Кривенко, П.В. Специальные шлакощелочные цементы / П.В. Кривенко // Киев: Будівельник, 1992. – 192 с.
35. Krivenko, P. Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix / P. Krivenko, G. Kovalchuk // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol.42. – Pp. 2944–2952. – <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0528-3>.
36. Krivenko, P. Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials / P. Krivenko // J. Ceram. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 08(3). – Pp. 323-334 DOI: 10.4416/JCST2017-00042.
37. Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Properties / J. Davidovits // Proceed. 1st Europ. Conf. on Soft Mineralurgy «Geopolymer 88», France 1988. – Pp. 25–48.
38. Davidovits, J. Geopolymers inorganic polymer new materials / J. Davidovits // Journal of Thermal Analysis. – 1991. – Vol. 37(8). – Pp.1633–1656.
39. Калашников, В.И. Эффективные геошлаковые композиционные материалы на основе горных пород / В.И. Калашников, М.Н. Мороз // Популярное бетоноведение. – 2009. – № 3. – С.37–39.
40. Москвин, Р.Н. Каустифицированные композиционные минеральношлаковые вяжущие и строительные материалы на их основе / Р.Н. Москвин: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Пенза, 2005. – 20 с.
41. Kalinkin, A.M. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers / A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina, A.G. Ivanova, E.A. Kruglyak // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – No.11. – P. 1367. – DOI 10.3390/min12111367.
42. Kalinkin, A.M. Synthesis of fly ash-based geopolymers: Effect of calcite addition and mechanical activation / A.M. Kalinkin, B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, M.S. Myshenkov, M.V. Chislov, I.A. Zvereva, Z. Cherkezova-Zheleva, D. Paneva, V. Petkova // Minerals. – 2020. – Vol. 10, No. 9. – P. 1–21. – DOI 10.3390/min10090827.

43. *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.

44. *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.

45. *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. – Pp. 22–33. – <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.270>.

46. *Глуховский, В.Д.* Избранные труды / В.Д. Глуховский // Киев: Будивельник, 1992. – 208 с.

47. *Кривенко, П.В.* Щелочные цементы / П.В. Кривенко //, материалы 1-й Международной конференции «Щелочные цементы и бетоны», Киев: ЗАО «ВИПОЛ» 1994. – С. 11–130.

48. *Wang, S.D.* Hydration products of alkali activated slag cement / S.D. Wang, K.L. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 1995. – Vol. 25. – No. 3. – Pp. 561–571. – [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00045-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E).

49. *Khobotova, E.B.* Slag-alkaline binders based on dump waste blast furnace slag / E.B. Khobotova, V.I. Larin, Yu.S. Kaliuzhna, O.G. Storchak // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – No. 5. – Pp. 160–167.

50. *Puertas, F.* Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate / F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco-Varela // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34. – No. 1. – Pp. 139–148. – [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00254-0).

51. *Talling, B.* Effect of Curing Conditions on Alkali-Activated Slags / B. Talling // Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzons in Concrete: Proceedings Third International Conference, Trondheim, Norway, ACI SP-1 14, 1989. – Vol. 2. – P. 1485–1500.

52. *Forss, B.* Experiences From the Use of F-Cement-A Binder Based on Alkali-Activated Blast furnace Slag / B. Forss // Alkalis in Concrete: Copenhagen, Denmark, 1983. – P. 101–104.

53. *Bakharev, T.* Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete / T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30. – Issue 9. – Pp. 1367–1374. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00349-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00349-5).

54. *Pan, Z.* Compressive strength and microstructure of alkali-activated fly ash/slag binders at high temperature / Z. Pan, Z. Tao, Y.F. Cao, R. Wuhner, T. Murphy // Cem. Concr. Com. – 2018. – Vol. 86. – Pp. 9–18. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.09.011.

55. *Guerrieri, M.* Behavior of combined fly ash/slag based geopolymers when exposed to high temperatures / M. Guerrieri, J.G. Sanjayan // Fire Mater: Int. J. – 2010. – Vol. 34(4). – Pp. 163–175.

56. *Rashad, A.M.* An investigation on blast-furnace slag as fine aggregate in alkali-activated slag mortars subjected to elevated temperatures / A.M. Rashad, D.M. Sadek, H.A. Hassan // Journal of Cleaner Production. – 2016. – 112. – Pp. 1086–1096.

57. *Rashad, A.M.* An investigation on alkali-activated fly ash pastes modified with quartz powder subjected to elevated temperatures / A.M. Rashad, A.S. Ouda // Construction and Building Materials. – 2016. – 122. – Pp.417–425.

58. *Park, S.M.* Physicochemical properties of binder gel in alkali-activated fly ash/slag exposed to high temperatures / S.M. Park, J.G. Jang, N.K. Lee, H.K. Lee // Cement and Concrete Research. – 2016. – Vol. 89. – Pp.72–79. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.08.004.

59. *Lee, N.K.* Influence of binder composition on the gel structure in alkali-activated fly ash/slag pastes exposed to elevated temperatures / N.K. Lee, K.T. Koh, G.H. An, G.S. Ryu // *Ceramic International*. – 2017. – Vol. 43. (2). – Pp. 2471–2480.

60. *Rivera, O.G.* Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders / O.G. Rivera, W.R. Long, C.A. Weiss Jr., R.D. Moser, B.A. Williams, K. Torres-Cancel, E.R. Gore, P.G. Allison // *Cement and Concrete Research*. – 2016. – Vol. 90. – Pp. 43–51. – <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.013>.

61. *Wu, X.* Early activation and properties of slag cement / X. Wu, W. Jiang, D.M. Roy // *Cement and Concrete Research*. – 1990. – Vol. 20(6). – P. 961–974. – [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90060-B](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90060-B).

62. *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*. – 2009. – Pp.1–17.

63. *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). – Pp.1080–1090. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.02.010.

64. *Witherspoon, R.* Energy and emissions analysis of fly ash based geopolymers / R. Witherspoon, H. Wang, T. Aravinthan, T. Omar // *SSEE 2009: Solutions for a Sustainable Planet*. Barton, A.C.T.: Engineers Australia, 2009. – Pp. 311–321.

65. *Provis, J.L.* Advances in understanding alkali-activated materials / J.L. Provis, A. Palomo, C. Shi // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – Vol. 78. – Pp.110–125. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.04.013.

66. *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). – Pp. 207–212. – DOI <https://doi.org/10.1007/BF02979498>.

67. *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. France, 2005. – Pp. 93–98.

68. *Bellmann, F.* Activation of blast furnace slag by a new method / F. Bellmann, J. Stark // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39. – Pp. 644–650. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.05.012.

69. *Shi, C.* Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements / C. Shi, R. L. Day // *Cement and Concrete Research*. – 1996. – Vol. 26. – Pp. 439–47.

70. *Collins, F.* Early age strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na₂CO₃ / F. Collins, J.G. Sanjayan // *Cement and Concrete Research*. – 1998. – Vol. 28. – Pp. 655–64.

71. *Bernal, S.A.* Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator / S.A. Bernal, R.S. Nicolas, J.S.–J.V. Deventer, J.L. Provis // *Advanced Cement Research*. – 2016. – Vol. 28. – Pp. 262–73. – DOI: 10.1680/adcr.15.00013.

72. *Fernandez-Jimenez, A.* Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behavior / A. Fernandez-Jimenez, J.G. Palomo, F. Puertas // *Cement Concrete Research*. – 1999. – Vol. 29. – Pp. 1313–21.

73. *Yuan, B.* Reaction kinetics, reaction products and compressive strength of ternary activators activated slag designed by Taguchi method / B. Yuan, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers // *Mater. Des.* – 2015. – Vol. 86. – Pp. 878–86. – DOI: 10.1016/j.matdes.2015.07.077.

74. *Алфимова, Н.И.* Обзорный анализ особенностей образования и перспектив использования гипсосодержащих отходов в качестве альтернативы природному гипсовому сырью / Н.И. Алфимова // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2025. – № 11. – С. 20–35. – DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-11-20-35.

75. *Jiang, Z.-Y.* Recycling, reusing and environmental safety of industrial by-product gypsum in construction and building materials / Z.-Y. Jiang, X.-P. Sun, Y.-Q. Luo, X.-L. Fu, A. Xu, Y.-Z. Bi // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 432. – № 136609. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2024.13660.

76. *Лукутцова, Н.П.* Математические модели зависимости структурных и деформационно-прочностных свойств гипсодревесного композита от компонентного состава / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, А.А. Лукаш, С.Н. Швачко, В.С. Красный // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2023. – № 7. – С. 17–26. – DOI 10.34031/2071-7318-2023-8-7-17-26.

77. *Лукутцова, Н.П.* Влияние вида пенообразователя на микроструктуру и свойства гипсового камня / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, С.Н. Головин, Е.С. Шохов // Вестник ВСГУТУ. – 2022. – № 1(84). – С. 57–61. – DOI 10.53980/24131997_2022_1_57. – EDN RBKRIM.

78. *Rashad, A.M.* Phosphogypsum as a construction material / A.M. Rashad // J. Clean. Prod. – 2017. – №166. – Pp. 732–743. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049.

79. *Capasso, I.* Sustainable lightweight gypsum from recycled waste: Microstructure and performance / I. Capasso, L. Voccarusso, L. Pappalardo, F. Iucolano // Construction and Building Materials. – 2025. – Vol. 496. – № 143698. – <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat..143698>.

80. *Koralegedara, N.H.* Recent advances in flue gas desulfurization gypsum processes and applications – A review / H.N. Koralegedara, P.X. Pinto, D.D. Dionysiou, S.R. Al-Abed // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 251. – № 109572. – <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109572>.

81. *Li, X.* Production, characterization, and application of titanium gypsum: A review / X. Li, J. Yang // Process Safety and Environmental Protection. – 2024. – Vol. 181. – Pp. 64–74. – DOI:10.1016/j.psep.2023.11.008.

82. *Пурескина, О.А.* Утилизация фторангидрита – отхода производства плавиковой кислоты с получением гранулированного гипса / О.А. Пурескина, В.И. Гашкова, С.Ф. Катышев // Экология промышленного производства. – 2008. – № 4. – С. 19–21.

83. Комплексная переработка борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов: монография / под науч. ред. д-ра техн. наук, проф. П.С.

Гордиенко; отв. ред. С.Б. Ярусова, И.Ю. Бурав лев. Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2024. –198 с.

84. *Abdulkareem, M.* Environmental and Economic Perspective of Waste-Derived Activators on Alkali-Activated Mortars / M. Abdulkareem, J. Havukainen, J. Nuortila-Jokinen, M. Horttanainen // *J. Clean. Prod.* – 2021. – Vol. 280. – № 124651. – <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124651>.

85. *Dacić, A.* The Obstacles to a Broader Application of Alkali-Activated Binders as a Sustainable Alternative – A Review / A. Dacić, K. Kopecskó, O. Fenyvesi, I. Merta // *Materials.* – 2023. – Vol. 16(8). – № 3121. – <https://doi.org/10.3390/ma16083121>.

86. *Rashad, A.M.* Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the effects of elevated temperatures and thermal shock cycles / A.M. Rashad // *J. Clean. Prod.* – 2015. – № 87(1). – Pp. 717–725. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.09.080.

87. *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 and Concrete Composites.* – 2005. – Vol. 27(1). – Pp. 85–91. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2003.12.001.

88. *Guo, X.* Alkali-activated complex binders from class C fly ash and Ca-containing admixtures / X. Guo, H. Shi, L. Chen, W.A. Dick // *Journal of Hazardous Materials.* – 2010. – Vol.173(1). – Pp. 480–486. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.110.

89. *Maierdan, Y.* Recycling of waste river sludge into unfired green bricks stabilized by a combination of phosphogypsum, slag, and cement / Y. Maierdan, M. Aminul Haque, B. Chen, M. Maimaitiyiming, M. Riaz Ahmad // *Construction and Building Materials.* – 2020. – Vol. 260. – № 120666. – <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120666>.

90. *Vaičiukynienė, D.* Effect of phosphogypsum on the stability upon firing treatment of alkali-activated slag / D. Vaičiukynienė, D. Nizevičienė, A. Kielė, E. Janavičius, D. Pupeikis // *Constr. Build. Mater.* – 2018. – №184. – Pp.485–491. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.213.

91. *Kielè, D.* Thermal Properties of Alkali Activated Slag Plaster for Wooden Structures / D. Kielè, D. Vaičiukynienė-Palubinskaitė, G. Tamošaitis, R. Bistrickaitė // Scientific Reports. – 2020. – №10(1). – Pp. 726. – DOI: 10.1038/s41598-020-57515-8.

92. *Gijbels, K.* Radon immobilization potential of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum / K. Gijbels, R. Ion Iacobescu, Y. Pontikes, N. Vandevenne, S. Schreurs, W. Schroeyers // Constr. Build. Mater. – 2018. – №184. – Pp. 68–75. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.162.

93. *Gijbels, K.* Alkali-activated binders based on ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum / K. Gijbels, R.I. Iacobescu, Y. Pontikes, S. Schreur, W. Schroeyers // Constr. Build. Mater. – 2019. – Vol. 215. – Pp. 371–380. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.194.

94. *Shen, W.* Cement industry of China: driving force, environment impact and sustainable development / W. Shen, Y. Liu, B. Yan, J. Wang, P. He, C. Zhou, Q. Ding // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2017. – Vol. 75. – Pp. 618–628. – DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.033.

95. *Juenger, M.C.G.* Advances in alternative cementitious binders / M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker // Cem. Concr. Res. – 2011. – Vol. 41(12). – Pp. 1232–1243. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.

96. *Gruskovnjak, A.* Hydration mechanisms of super sulphated slag cement / A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.C. Ko, M. Adler, U. Mäder // Cem. Concr. Res. – 2008. – Vol. 38(7). – Pp. 983–992. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.03.004.

97. *EN 15743.* Supersulfated Cement – Composition, Specification and Conformity Criteria. – European Committee for Standardization, 2010.

98. *Gartner, E.* Industrially interesting approaches to «low-CO₂» cements / E. Gartner // Cem. Concr. Res. – 2004. – Vol. 34(9). – Pp. 1489–1498. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.

99. *O'Rourke, B.* Development of calcium sulfate–GGBS–Portland cement binders / B. O'Rourke, C. McNally, M.G. Richardson // Constr. Build. Mater. – 2009. – Vol. 23(1). – Pp. 340–346. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.11.016.

100. *Rubert, S.* Hydration mechanisms of supersulfated cement: the role of alkali activator and calcium sulfate content / S. Rubert, A. Luz, M.V.F Varela, J.I.P. Filho, R.D. Hooton // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2018. – Vol. 134(2). – Pp. 971–980. – DOI: 10.1007/s10973-018-7243-6.

101. *Grounds, T.* Resistance of supersulfated cement to strong sulfate solutions / T. Grounds, D.V. Nowell, F.W. Wilburn // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – Vol. 72(1). – Pp.181–190. – DOI: 10.1023/A:1023928021602.

102. *Patent KR20120124933A.* Alkali activated gypsum-slag cement composition and concrete constructing method using the same / Park Sang-sook, Ganghwa-young, Park Seong-bong, Hakyeon Kim. – Priority: 6.05.2011; Publication Date: 14. 11.2012.

103. *Patent CN201880070387.4A.* Mortar composition based on slag activated by-products / S. Lambert, J-C. Biltan, J. Gomes. – Priority: 1.12.2020; Publication Date: 24. 03.2022.

104. *Патент RU2186043C2.* СПК: С04В2103/14 С04В28/08 Вяжущее / Федьнин Н.И., Коробейников А.П., Ворошилов А.Ю. – заявл. 11.07.2000.; Опубл. 27.07. 2002.

105. *Патент RU2368577C1.* Вяжущее / Коробейников А. П., Филин А. Н., Барыльников В. В. – заявл. 16.04.2008.; Опубл. 27.09. 2009.

106. *Moranville-Regourd, M.* Cements made from blast furnace slag / M. Moranville-Regourd, P.C. Hewlett // London: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Arnold, 1998. – Pp. 633–674.

107. *Matschei, T.* Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements / T. Matschei, F. Bellmann, J. Stark // *Advanced Cement Research.* – 2005. – Vol. 17(4). Pp. 167–178. – DOI: 10.1680/adcr.2005.17.4.167.

108. *Hamdi, N.* Production of geopolymer binders using clay minerals and industrial wastes / N. Hamdi, I. Ben Messaoud, E. Srasra // *Comptes Rendus Chimie.* – 2018. – Vol. 22(2-3). – Pp. 220–226. – DOI: 10.1016/j.crci.2018.11.010.

109. *Алфимова, Н.И.* Бесцементное сульфатно-шлаковое вяжущее с повышенным содержанием фосфоангидрита / Н.И. Алфимова, К.М. Левицкая, М.Ю. Елистраткин, И.С. Никулин, А.Ф. Бурьянов // *Строительные материалы.* –

2025. – № 8. – С. 37–44. – DOI 10.31659/0585-430X-2025-838-8-37-44. – EDN FEKJWT.

110. *Алфимова, Н.И.* Использование фосфогипса как сырья для производства многокомпонентных вяжущих и сульфоалюминатных цементов / Н. И. Алфимова, К. М. Левицкая, А. Ф. Бурьянов // Региональная архитектура и строительство. – 2024. – № 2(59). – С. 30–46. – DOI 10.54734/20722958_2024_2_30. – EDN WKUMQF.

111. *Петропавловская, В.Б.* Модификация высокопрочного гипсового вяжущего золошлаковыми отходами / В.Б. Петропавловская, К.С. Петропавловский, Т.Б. Новиченкова // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и моделирование в строительном материаловедении и строительстве», Тверь, 05 июня 2024 года. – Тверь: Тверской государственный технический университет, 2024. – С. 96–103. – EDN DAJJYB.

112. ГОСТ 8736-2014. Песок для строительных работ. Технические условия. – Введ. – 01.04.2014 г. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 7 с.

113. ГОСТ 24544-2020 Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести. – Введ. – 01.06.2021 г. – Москва: Стандартинформ, 2021. – 30 с.

114. ГОСТ Р 55064-2012. Натр едкий. Техническим технические условия. – Введ. – 01.10.2013 г. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 46 с.

115. ГОСТ 13078-2021. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – Введ. – 01.05.2022 г. – Москва: Российский институт стандартизации, 2021. – 23 с.

116. ГОСТ 83-79. Натрий углекислый. Технические условия. – Введ. – 01.01.1980 г. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 12 с.

117. ГОСТ 9262-77. Реактивы. Кальция гидроокись. Технические условия. – Введ. – 01.01.1978 г. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978. – 13 с.

118. *Khater, H.M.* Geopolymerization of industrial by-products and study of their stability upon firing treatment / H.M. Khater, S.R. Zedane // Greener Journal of Physical Sciences. – 2012. – Vol. 2. – P. 308–316.

119. *Boonserm, K.* Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive / K. Boonserm, V. Sata, K. Pimraksa, P.

Chindaprasirt // *Cement and Concrete Composites*. – 2012. Vol. 34(7). – P. 819–824. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.04.001.

120. *Tarek, K.A.* Effect of gypsum on free and restrained shrinkage behavior of slag-concretes subjected to various curing conditions / K.A. Tarek, G.S. Jay // *Materials and Structures*. – 2008. – Vol. 41. – P. 1393–1403. – DOI 10.1617/s11527-007-9337-7.

121. *Zheng, J.* Effects of NaOH and gypsum contents on the properties of cemented paste backfill using NaOH/gypsum-activated slag binders / J. Zheng, B. Pengpeng, L. Shasha, Y. Zhibin // *Construction and Building Materials*. – 2025. – Vol. 470. – P. 140552. – <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140552>.

122. *Pirieva, S.* Citrogypsum as a Raw Material for Gypsum Binder Production / S. Pirieva, N. Alfimova, K. Levickaya // *Construction of Unique Buildings and Structures*. – 2022. – Vol. 100. – № 10007. – DOI:10.4123/CUBS.100.7.

123. Первый в России завод по производству лимонной кислоты строят в Воронежской [Интернет-источник. Режим доступа: <https://dzen.ru/a/Z8BhgTFJlg1AIENp?ysclid=mf9z97ftx9520966485>]. Дата обращения: 24.12.2025.

124. Перспективы производства лимонной кислоты в России: от инвестиций к реализации. [Интернет-источник. Режим доступа: <https://sfera.fm/articles/ingredienty/perspektivy-proizvodstva-limonnoi-kisloty-v-rossii-ot-investitsii-k-realizatsii?ysclid=mf9zca7x75437114189>]. Дата обращения: 24.12.2025.

125. ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. – Введ. – 01.01.1995 г. – Москва: Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве (МШТКС), 2007. – 12 с.

126. ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний. – Введ. – 01.07.1989 г. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 34 с.

127. *Khale, D.* Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development / D. Khale, R. Chaudhary // *J. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 42. – Pp. 729–746. – DOI: 10.1007/s10853-006-0401-4.

128. *Глуховский, В.Д.* Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов // Киев: Будівельник, 1978. – 184 с.

129. *Рахимова, Н.Р.* Состояние и перспективные направления развития исследований и производства композиционных шлакощелочных вяжущих, растворов и бетонов / Н.Р. Рахимова // *Строительные материалы.* – 2008. – № 9. – С.77–80.

130. *Rakhimova, N.R.* Compositional slag-alkaline bindings / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov // 16 Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht, Band 1, Weimar, 2006. – Pp. 1171–1176.

131. *Глуховский, В.Д.* Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях / В.Д. Глуховский // Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1981. – 224 с.

132. ГОСТ 3476–2019. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. – Введ. – 01.06.02020 г. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 7 с.

133. *Волженский, А.В.* Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников // Москва: Стройиздат, 1979. – 476 с.

134. *Глазков, Р.А.* Характеристики шлакощелочного вяжущего с использованием комплексного активатора с гипсосодержащим отходом / Р.А. Глазков, Н.И. Кожухова, Л.Н. Боцман, И.В. Жерновская // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.* – 2026. – № 1. – С. 8–19. – DOI: 10.34031/2071-7318-2025-11-1-8-19.

135. *Majhi, R.K., Nayak, A.N.* Production of sustainable concrete utilizing high-volume blast furnace slag and recycled aggregate with lime activator / R.K. Majhi, A.N. Nayak // *Journal of Cleaner Production.* – 2020. – Vol. 255. – No. 120188. – DOI:10.1016/j.jclepro.2020.120188.

136. *Nunes, V.A., Borges, P.H.R.* Recent advances in the reuse of steel slags and future perspectives as binder and aggregate for alkali-activated materials / V.A. Nunes,

P.H.R. Borges // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 281. – No 122605. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.122605.

137. Wang, Q. Preparation and characterization of an alkali-activated cementitious material with blast-furnace slag, soda sludge, and industrial gypsum / Q. Wang, Sh. Sun, G. Yao, Zh. Wang, X. Lyu // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 340. – No. 127735. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2022.127735.

138. Glukhovskiy, V.D. Slag-alkaline binders and fine-grained concretes on their basis / V.D. Glukhovskiy // Tashkent: Uzbekistan, 1980. – 482 p.

139. 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 // *J. Compos. Sci.* – 2024. – Vol. 8. – № 211. – <https://doi.org/10.3390/jcs8060211>.

140. Kozhukhova, N.I. The Effect of Recycled Citrogypsum as a Supplementary Mineral Additive on Physical and Mechanical Performance of Granulated Blast Furnace Slag-Based Alkali-Activated Binders / N.I. Kozhukhova, N.I. Alfimova, M.I. Kozhukhova, I.S. Nikulin, R.A. Glazkov, A.I. Kolomytceva // *Recycling*. – 2023. – Vol. – 8(1). – № 22. – <https://doi.org/10.3390/recycling8010022>.

141. ГОСТ 23789-2018 Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. – Введ. – 01.06.2018 г. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 15 с.

142. Глазков, Р.А. Влияние способа получения шлакощелочного вяжущего на его физико-механические характеристики / Р.А. Глазков, Н.И. Кожухова // *Региональная архитектура и строительство*. – 2025. № 2. – С. 68–76. DOI 10.54734/20722958_2025_2_68.

143. ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия». – Введ. – 01.06.2020 г. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 30 с.

144. Rosquoet, F. Experimental study of cement grout: Rheological behavior and sedimentation / F. Rosquoet, A. Alexis, A. Khelidj, A. Phelipot // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Vol. 33. – P. 713–722. – 10.1016/S0008-8846(02)01036-0. fhal-00726574f.

145. 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 Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 9. – С. 36–39.

146. Güllü, H. On the rheology of using geopolimer for grouting: A comparative study with cement-based grout included fly ash and cold bonded fly ash / H. Güllü, A. Cevik, M.A. Kifayah, M.A. Al-Ezzi, M. Eren Gülsan // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol.196 – P. 594–610. – <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.140>.

147. Tamošaitis, G. Development of Alkali-Activated Porous Concrete Composition from Slag Waste / G. Tamošaitis, D. Vaičiukynienė-Palubinskaitė, T. Jaskaudas, J. Mockienė, D. Pupeikis // Materials. – 2023. – Vol. 16. – № 1360. – [10.3390/ma16041360](https://doi.org/10.3390/ma16041360).

148. Mudimby, A. Examining the use of Lime and Gypsum in GGBS based alkali activated concrete / A. Mudimby, K. Akshith // Materials Today: Proceedings. – 2023. – <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.028>.

149. ГОСТ 6133–2019. Камни бетонные стеновые. Технические условия. – Введ. 01.03.2020 г. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 35 с

150. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия. – Введ. 01.09.2016 г. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 13 с.

151. Omelchuk, V. Shrinkage Behavior of Alkali-Activated Slag Cement Pastes / V. Omelchuk, Y. Guang Y., R.F. Runova, I. Rudenko // Key Engineering Materials. – 2018. – Vol. 761. – P. 45–48. – DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.761.45.

152. Lili, X. Effects of desulfurized gypsum on shrinkage behavior of alkali-activated slag (AAS) and hybrid alkali-activated cement (HAC) / X. Lili, N. Zhenkun, Zh. Zhengning, Zh. Zuhua, X. Houren, W. Hao, Zh. Xifeng, L. Hongfei // Case Studies in Construction Materials. – 2025. – Vol. 22. – e04320. – <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e04320>.

153. *Yong, Zh.* Shrinkage mitigation of alkali-activated fly ash/slag mortar by using phosphogypsum waste / Zh. Yong, D. Xuan, B. Shen, K. Ma // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 375. – № 130978. – 10.1016/j.conbuildmat.2023.130978.

154. *Brakat, A.* Shrinkage mitigation of alkali-activated slag with natural cellulose fibres / A. Brakat, Y. Zhang // *Advances in Cement Research*. – 2019. – Vol. 31(2). – P. 47–57. – <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00147>.

155. *Кожухова, Н.И.* Влияние цитрогипса на усадочные деформации в шлакощелочных вяжущих системах / Н.И. Кожухова, Р.А. Глазков, А.И. Коломыцева, И.С. Никулин, А.В. Череватова // *Строительные материалы*. – 2023. – № 10. – С. 47–51. – DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-818-10-47-51>.

156. *Заявка на патент № 2025118672 РФ.* Сырьевая смесь и способ получения шлакощелочного вяжущего с использованием сырьевой смеси / Кожухова Н.И., Глазков Р.А., Алфимова Н.И., Никулин И.С., Никуличева Т.Б. Заявитель и патентообладатель НИУ БелГУ. – № 2025118672; заявл. 7.07.2025 г.; опубл. 29.03.2025 г.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Протокол о намерениях

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

г. Белгород

«10» ноября 2016 г.

В диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия Глазкова Романа Алексеевича на тему: «Гипсосодержащее шлакощелочное вяжущее и мелкозернистый бетон на его основе» (научный руководитель, д-р. техн. наук, профессор Кожухова Н.И.) разработаны рациональные составы модифицированных шлакощелочных вяжущих с использованием цитрогипса, с учетом особенностей сырьевых компонентов, механизма их взаимодействия, определяющих технологические параметры и условия их эффективного твердения.

В связи с вышеизложенным, мы, нижеподписавшиеся директор ООО «Фонд инновационных наукоемких технологий» канд. физ-мат. наук. И.С. Никулин и представитель ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» первый проректор, д-р техн. наук, профессор Е.И. Евтушенко, составили настоящий протокол о том, что полученные результаты будут использованы при разработке технологического комплекса для получения гипсосодержащих шлакощелочных вяжущих, апробации и внедрения технологии их получения.

Директор

ООО «ФИНТ»

канд. физ.-мат. наук

Никулин И.С.

«10» ноября 2016 г.



Первый проректор

БГТУ им. В.Г. Шухова

д-р. техн. наук, проф.

Евтушенко Е.И.

«10» ноября 2016 г.



**Акт выпуска опытной партии вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего и
каменей стеновых на его основе**

**Общество с ограниченной ответственностью
ООО «Фонд инновационных наукоемких технологий»**

308518, Россия, Белгородская область, Белгородский район, поселок Новосадовый,
ул. Перспективная (Новосадовый мкр.), д.1, оф. 3.3
ИНН 3102044700 КПП 310201001 ОГРН 1193123008506
e-mail: ivanikulina@yandex.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «ФИНТ»

 И.С. Никулин

«19» 24.08.2026 г.

АКТ

**выпуска опытной партии вяжущего шлакощелочного
гипсосодержащего и каменей стеновых на его основе**

г. Белгород

«19» 24.08.2026 г.

Комиссия в составе: **представители от БГТУ им. В.Г. Шухова**
д-р. техн. наук, профессор Н.И. Кожухова
аспирант Р.А. Глазков

участвовала в выпуске опытной партии вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего и каменей стеновых на его основе.

Представители от БГТУ им. В.Г. Шухова

Д-р. техн. наук, проф.



Н.И. Кожухова

Аспирант



Р.А. Глазков

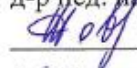
Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-092-2025
«Вязущее шлакощелочное гипсосодержащее. Технические условия»

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 пед. наук, проф.

 Т.М. Давыденко
«21» октября 2025 г.

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. ректора БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р экон. наук, проф.

 С.Н. Глаголев
«21» октября 2025 г.




ВЯЖУЩЕЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНОЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩЕЕ

Технические условия
СТО 02066339-092-2025

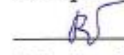
РАЗРАБОТАН:

Науч. руков.: д-р. техн. наук, проф.

 Н.И. Кожухова
«21» октября 2025 г.

Исполнители:

аспирант

 Р.А. Глазков
«21» октября 2025 г.

Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-096-2025
«Камни стеновые из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего.
Технические условия»

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. пед. наук, проф.

 Т.М. Давыденко
«19» Октябрь 2025 г.

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. ректора БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р экон. наук, проф.

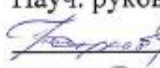
 С.Н. Глаголев
«19» Октябрь 2025 г.



КАМНИ СТЕНОВЫЕ
ИЗ ВЯЖУЩЕГО ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО
Технические условия
СТО 02066339-096-2025


РАЗРАБОТАН:

Науч. руков.: д-р. техн. наук, проф.

 Н.И. Кожухова
«18» Октябрь 2025 г.

Исполнители:

аспирант

 Р.А. Глазков
«18» Октябрь 2025 г.

Титульный лист технологического регламента на производство вяжущего
шлакощелочного гипсосодержащего

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
д-р техн. наук, проф.
Евтушенко Е.И.
« 1 » октября 2025 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего

Согласовано:
Директор ООО «ФИНТ»
канд. физ.-мат. наук
Никулин И.С.
« 1 » сентября 2025 г.



Разработано:
д.т.н., проф. каф. МиТМ
Кожухова Н.И.
« 1 » октября 2025 г.

аспирант
Глазков Р.А.
« 1 » октября 2025 г.

Титульный лист технологического регламента на производство камней стеновых из вяжущего шлакощелочного гипсосодержащего

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

д-р техн. наук, проф.

Евтушенко Е.И.

« 29 » октября 2025 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство камней стеновых из вяжущего шлакощелочного
гипсосодержащего

Согласовано:

Директор ООО «ФИНТ»

канд. физ.-мат. наук

Никулин И.С.

« 29 » октября 2025 г.



Разработано:

д.т.н., проф. каф. МиТМ

Кожухова Н.И.

« 29 » октября 2025 г.

аспирант

Глазков Р.А.

« 29 » октября 2025 г.

**Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по цифровой
трансформации и
образовательной деятельности
БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р техн. наук, профессор
И.А. Новиков
2026 г.



**СПРАВКА
о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс**

Теоретические положения диссертационной работы Р.А. Глазкова на тему: «Гипсосодержащее шлакощелочное вяжущее и мелкозернистый бетон на его основе», используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» 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 28.04.03 Наноматериалы, профиль «Наноструктурированные композиты строительного и специального назначения», что отражено в рабочих программах дисциплин «Сырьевая база промышленности строительных материалов», «Наносистемы в строительном материаловедении», «Модификаторы для композитов различного назначения», «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава», Экологические проблемы современных технологий».

**Зав. кафедрой строительного
материаловедения, изделий и конструкций,
д-р техн. наук, профессор**

В.С. Лесовик

**Зав. кафедрой материаловедения
и технологии материалов,
д-р техн. наук, профессор**

В.В. Строкова