



На правах рукописи

Смольская Екатерина Алексеевна

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫХ
ЦЕМЕНТОВ С ПОНИЖЕННЫМ КЛИНКЕР-ФАКТОРОМ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

Специальность 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель

Потапова Екатерина Николаевна

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Официальные оппоненты

Рахимова Наиля Равиленовна

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры строительных материалов

Баженова Софья Ильдаровна

кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», доцент кафедры строительного материаловедения

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Защита состоится «18» декабря 2025 г. в 10:00 часов на заседании объединенного совета 99.2.159.02 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» по адресу: 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», на официальном сайте организации <https://diss.muctr.ru/author/1155/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
99.2.159.02, д.х.н., профессор



О. Б. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Цемент – самый популярный строительный материал, на его основе производятся бетонные и железобетонные изделия, которые являются высокопрочными, долговечными и водонепроницаемыми. Несмотря на все свои положительные характеристики, производство цемента является очень энергоемким и трудозатратным процессом. В результате производства 1 т портландцементного клинкера выделяется около 836 кг углекислого газа (CO_2), что связано как с составом сырьевой смеси, так и применяемым топливом. Снизить количество выбрасываемого парникового газа можно за счет уменьшения доли клинкера в цементе (клинкер-фактора), что позволит существенно уменьшить негативное влияние на окружающую среду.

Утверждена Стратегия социально-экономического развития России с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 г., реализация которой позволит достичь углеродной нейтральности к 2060 г. Поэтому разработка низкоуглеродных цементов с пониженным клинкер-факторов является одним из целевых направлений ученых в области изучения строительных материалов. При этом используемые для производства низкоуглеродных цементов добавки не должны ухудшать свойства готовой продукции.

Технология производства низкоуглеродных цементов позволяет использовать в качестве алюмосиликатных добавок не только природные, но и техногенные отходы, например, отходы сточных вод и рисовую шелуху, что параллельно решает проблему утилизации вредных отходов. В результате разработки энергоэффективных составов цемента с пониженным клинкер-фактором можно достичь синергетического эффекта при производстве цемента, и, тем самым, не только снизить негативную составляющую, но и улучшить свойства цемента – повысить его коррозионную стойкость, морозостойкость и долговечность.

Степень разработанности темы. Первые «зеленые» или низкоуглеродные цементы разработаны швейцарскими учеными под руководством Карен Скривенер в 2005 г., но их активное изучение за рубежом и в нашей стране началось не так давно – примерно с 2012 г. Разработками цементов с пониженным клинкер-фактором, в составе которых содержатся термообработанные (т/о) глины, занимаются такие ученые, как Брыков А.С., Гайфуллин А.Р., Ермилова Е.Ю., Камалова З.А., Потапова Е.Н., Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Сивков С.П., Стоянов О.В., Antoni M., Cao Z., Fernandez R., Gao T., Irassar E.F., Marsh A. T., Martirena F., Rossen J., Scian A.N., Scrivener K. L., Tironi A., Trezza M.A. и др. При этом особое внимание уделялось каолинистым глинам, механизм термоактивации которых достаточно хорошо

известен. А системы с кальцинированными монтмориллонитовыми или хлоритовыми глинами, а также с термообработанными отходами различных видов промышленности, изучены мало. Существуют разные мнения касательно использования глин, отличных по структуре и составу от каолинита. Ряд ученых считает, что активация таких видов глин затруднена их структурой, насыщенной связанной водой, и классическая обработка, подходящая для получения метакаолина, для других структурных типов не подходит. Другие ученые, напротив, считают иные виды алюмосиликатов перспективным направлением и выдвигают гипотезы о получении новых, высокоактивных добавок при условии их правильной обработки.

Целью работы является получение низкоуглеродных цементных составов с пониженным клинкер-фактором, обладающих высокой коррозионной стойкостью, морозостойкостью и прочностью, что позволит существенно снизить выбросы углекислого газа в атмосферу.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- изучить структуру и механизм взаимодействия термообработанных алюмосиликатов (как природных, так и техногенных) с портландцементом;
- оценить влияние различных кальцинированных алюмосиликатов на свойства цемента, такие как водопотребность, прочность, коррозионная стойкость, морозостойкость;
- определить пуццолановую активность алюмосиликатов и установить степень ее влияния на структуру цемента;
- исследовать влияние комплексных добавок, включающих термообработанные алюмосиликаты и природный известняк, на структуру цементного камня;
- разработать оптимальные составы низкоуглеродного цемента с пониженным клинкер-фактором.

Научная новизна:

Установлено, что для достижения максимальной пуццолановой активности, для каждого семейства (типа) слоистых алюмосиликатов необходимо использовать разные способы обработки: термообработка, механоактивация, термоактивация и пилларирование. Доказано, что для каолинитового типа со структурой 1:1 наиболее подходящий тип активации классический – термообработка в диапазоне температур от 550 до 700 °С, в результате чего образуются активные оксиды кремния и алюминия. Для монтмориллонитовых (или бентонитовых) глин типа 2:1 и хлоритовых глин типа 2:1:1 необходимо применять иные типы активации – механохимическую активацию (термообработка в присутствии щелочного агента с последующим измельчением), химико-термическую активацию (термообработка в

присутствии щелочного агента). А также пилларирование - обработка глины раствором сульфата алюминия с последующей интеркаляцией, в результате которой происходит замещение щелочных и щелочноземельных катионов, содержащихся в глине, на алюминий, что приводит к образованию цепочечных кластеров, расширяющих межслоевое пространство алюмосиликатов.

Разработаны новые составы портландцемента с техногенными пуццолановыми добавками - дополнительными цементирующими материалами: термообработанным осадком сточных вод и отходами рисовой шелухи. Полученные цементы обладают плотной структурой и повышенной прочностью, что доказывает эффективность их применения как пуццолановых добавок.

Установлено, что метод пилларирования позволяет получить алюмосиликаты с высокой пуццолановой активностью на основе термоактивированных монтмориллонитовых глин с использованием сульфата алюминия. Пилларирование повышает их удельную поверхность и активность в несколько раз, по сравнению с показателями промышленного метакеолина.

Предложен новый путь создания активных минеральных добавок на основе механизма полимеризации алюмосиликатов раствором щелочи. В результате термощелочной активации глина дегидроксилируется с образованием активных центров, вследствие чего обладает высокой пуццолановой активностью. Данный метод позволяет снизить температуру обжига глин на 100 °С, что уменьшит энергозатраты при производстве таких добавок.

Теоретическая и практическая значимость работы

Обоснованы и экспериментально проверены четыре основных механизма активации алюмосиликатов разного структурного типа, для каждого конкретного типа алюмосиликатов подобраны оптимальные режимы обработки: температура, изотермическая выдержка, скорость охлаждения, активаторы процесса.

Установлена эффективность применения в качестве активной минеральной добавки как природных термообработанных алюмосиликатов, так и термоактивированных отходов промышленности, таких как осадок сточных вод и рисовая шелуха, пуццолановая активность которых сопоставима с термообработанным монтмориллонитом.

Доказана эффективность применения метода пилларирования в качестве активатора алюмосиликатов структурного типа 2:1 (монтмориллонитовая группа) и 2:1:1 (хлоритовая группа), который позволяет получить новый тип добавок с высокими показателями пуццолановой активности, сопоставимыми с промышленным метакеолином.

Разработаны 13 составов низкоуглеродных цементов – как с природными алюмосиликатами, так и отходами промышленности (термообработанным осадком сточных вод и золой рисовой шелухи), которые могут быть отнесены к цементу типа ЦЕМ II/A-П 52,5Н, что позволяет в будущем расширить диапазон добавок, применяемых в качестве пуццоланы.

Полученные в рамках проведенных исследований результаты позволили разработать способ производства низкоуглеродного цемента, который был запатентован и может быть использован на цементном производстве. Эффективность применения разработанных составов подтверждена современными методами испытаний, которые соответствуют международным стандартам качества.

Методология и методы исследования. В результате проведенного анализа современной отечественной и зарубежной литературы были выбраны различные методы исследования, позволившие раскрыть потенциал различных алюмосиликатов в качестве активных минеральных добавок. Применены как классические методы оценки активности глин, так и ускоренные, что позволило оценить и доказать сопоставимость двух разных методик. Особое внимание уделено методу оценки структуры и активности алюмосиликатов с помощью инфракрасной спектроскопии (ИКС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), данные испытания проводились в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Прочность и долговечность цементных образцов с кальцинированными добавками оценивали как на стандартных образцах, так и на лабораторных, в течение 12 мес. Кроме того, в работе использованы методы рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, определение гранулометрического состава, удельной поверхности, расширение образцов согласно методике RILEM AAR-2, тепловыделение цементов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выделены четыре основных механизма активации глин: термическая активация, механическая, термощелочная активация, пилларирование. Выбор способа активации зависит от структурного типа алюмосиликатов. Каолинитовые глины достигают максимальной пуццолановой активности при термообработке, монтмориллонитовые и хлоритовые глины следует активировать химическими способами – щелочами или сульфатом алюминия. При этом все глины необходимо механически активировать путем измельчения, вне зависимости от их структурных особенностей.

2. Разработанные комплексные добавки на основе природного известняка и кальцинированной глины позволяют получить прочный и долговечный материал.

Синергетический эффект от действия такой добавки достигается за счет образования дополнительного количества гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, эттрингита, AF_m -фаз и стратлингита. Известняк, взаимодействуя с трехкальциевым алюминатом, образует геми- и монокарбоалюминатные фазы. Данный процесс усиливает действие кальцинированных глин, что подтверждено множеством исследований.

3. Применение разработанных низкоуглеродных цементов позволяет уменьшить клинкер-фактор до 0,5, тем самым, существенно снизив выбросы углекислого газа в атмосферу, а также повысить долговечность и прочность сооружений из бетона на основе таких цементов в 1,5-2 раза.

Степень достоверности результатов. Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, подтверждены различными стандартными методами оценки цементов, кроме того, полученные результаты не противоречат известным научным данным по схожим исследованиям. Для всех полученных измерений установлена погрешность методов.

Апробация работы. Основные положения работы представлены на международных и российских конференциях: Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова (Белгород, 2019); Международном молодежном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2019); Междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020); Всероссийской молодежной научной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2020); Международном конгрессе по химии и химической технологии (Москва, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025); III-Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов» (Ташкент, 2024).

За разработку способа производства низкоуглеродных цементов автор работы удостоен премии «УМНИК-2019» (г. Москва). Является призером Всероссийского инженерного конкурса «ВИК-2019» в номинации «Химические технологии» (г. Крым, 2019). В 2024 г. Смольская Е.А. награждена Премией Правительства Москвы в области экологии и охраны окружающей среды. Лауреат премии «Колба-2024» в специальной номинации «Молодые ученые», а также неоднократный лауреат и победитель международного конгресса по химии и химической технологии «МКХТ».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 5 работ в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные базы цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts, и 3 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований, получен 1 патент.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования и выборе алгоритмов решения, анализе литературных и патентных источников, проведение исследований, разработке гипотез, анализе и интерпретации результатов, подготовке статей и участии в конкурсах и конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав, выводов, списка литературы, включающего 312 источников. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы, 71 рисунок и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проанализированы основные источники парниковых газов при производстве портландцементного клинкера и представлены технологически доступные способы их сокращения. Приведены конкретные примеры и расчеты выбросов CO₂ на всех этапах производства цемента и показано, что наиболее доступным методом снижения выбросов CO₂ является уменьшение клинкер-фактора цемента при введении различных дополнительных цементирующих материалов. Доказана актуальность разработки новых видов продукции, а именно – «зеленых», низкоуглеродных цементов, в которых доля портландцементного клинкера может быть снижена до 50 %, что позволит сократить выбросы парниковых газов, как минимум, на 20 %. Автор отмечает целесообразность использования пуццолановых добавок для производства низкоуглеродных видов цемента, в качестве которых могут быть использованы термоактивированные, как природные, так и техногенные алюмосиликаты разной структуры.

Рассматриваются механизмы взаимодействия продуктов гидратации цемента с кальцинированными глинами и известняком при индивидуальном и совместном влиянии. Показано, что для каждой группы алюмосиликатов необходимо подбирать индивидуальные механизмы активации, что позволит достичь их максимальной пуццолановой активности, а, значит, получить более прочные и долговечные строительные материалы на их основе.

Во второе главе описаны характеристики исходных материалов, экспериментальное оборудование и методы исследования.

В третьей главе рассмотрены способы получения новых пуццолановых добавок путем термообработки различных алюмосиликатов. При исследовании 13 видов природных алюмосиликатов подтверждена взаимосвязь между их структурой и пуццолановой активностью. Известны три основных семейства глин: 1:1 – каолиновые глины (далее – Гл1), 2:1 – монтмориллонитовые (далее – Гл2), 2:1:1 – хлоритовые (далее – Гл3), которые отличаются друг друга количеством слоев и связью между ними. Семейство 1:1 состоит из одного тетраэдрического и одного октаэдрического листа, 2:1 – из октаэдрического листа, зажатого между двумя тетраэдрическими листами, кристаллическая решетка которых более «подвижная», 2:1:1 – четырехслойный пакет из двух тетраэдрических и двух октаэдрических слоев. Установлены оптимальные параметры обжига для каждого типа. Предпочтительная температура обжига для каолиновых глин составляет – 600 °С, а их активность изменяется от 500 до 550 мг/г, для монтмориллонитовых – 650 °С (активность 430-510 мг/г), для иллит-хлоритовых – 700 °С (активность 410-490 мг/г). При этом время обжига для всех групп глин, при котором достигается максимальная активность, одинаково и составляет 60 мин, охлаждение быстрое.

Установлено, что механизм разложения для основных структурных типов глин отличается друг от друга (рис. 1).

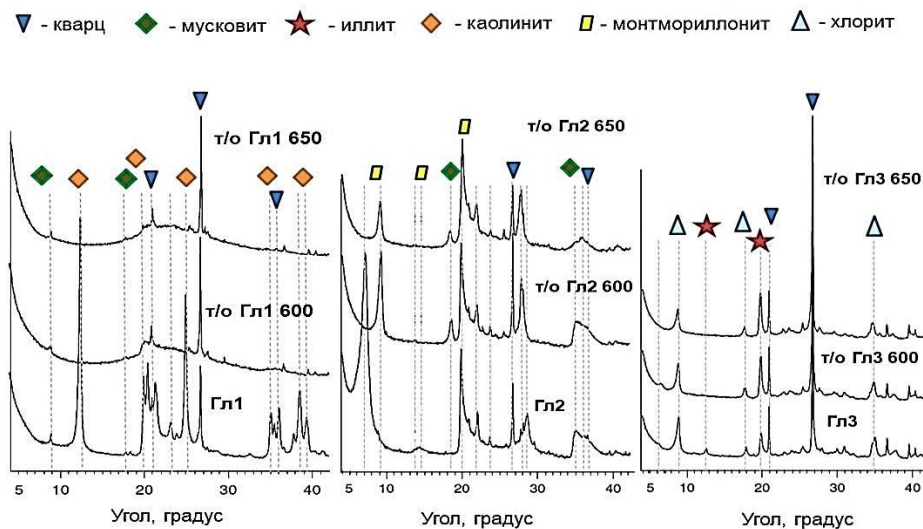


Рисунок 1 – Сравнительные рентгенограммы каолиновой (Гл1), монтмориллонитовой (Гл2) и иллит-хлоритовой (Гл3) глин, термообработанных при разных температурах

Структурный тип глин влияет на механизм активации. Глины структурного типа 1:1 в результате термообработки теряют гидроксильные группы с переходом алюминия из координационного состояния VI в V и IV. При термообработке нарушается лишь октаэдрическая координация ионов алюминия, а кремнекислородные слои не разрушаются, что позволяет сохранить слоистую морфологию каолинита. Дифракционные отражения каолинита (рис. 1, Гл1) в области

10-15° и 20-25° исчезают после обжига, что свидетельствует о потере кристалличности и переходе в аморфную фазу. Глины типа 2:1 и 2:1:1 при термической обработке теряют свои гидроксильные группы без перестроения кристаллической решетки, но с увеличением межплоскостного расстояния при определенных условиях. Монтмориллонит и хлорит лишаются своих гидроксидов без явных изменений в кристаллографическом расположении других атомов, то есть возможная аморфизация протекает только за счет примесей глинистых минералов типа 1:1.

Подтверждено, что чем выше удельная поверхность глин, тем больше водопотребность у цемента с добавкой и длиннее сроки схватывания, за счет формирования избыточных прослоек жидкости между зернами цемента. Наибольшей нормальной густотой (НГ) характеризуются образцы с т/о каолинитовой глиной ($S_{уд} = 24,8 \text{ м}^2/\text{г}$), наименьшей – т/о иллит-хлоритовая глина ($S_{уд} = 13,8 \text{ м}^2/\text{г}$). Для снижения повышенной водопотребности цементов вводили добавки-пластификаторы. При введении даже 0,1 % пластифицирующей добавки НГ снижается на 9-10 % для всех составов, а сроки схватывания несколько сокращаются.

Эффективным методом по оценке пуццолановой активности глин может являться определение удельной поверхности ($S_{уд}$) по БЭТ (рис. 2). Для всех образцов характерно уменьшение $S_{уд}$ после обжига, что связано как с потерей гидроксильных групп, так и с перестройкой структуры: $S_{уд \text{ каол}} < S_{уд \text{ иллит-хлорит}} < S_{уд \text{ монт}}$.

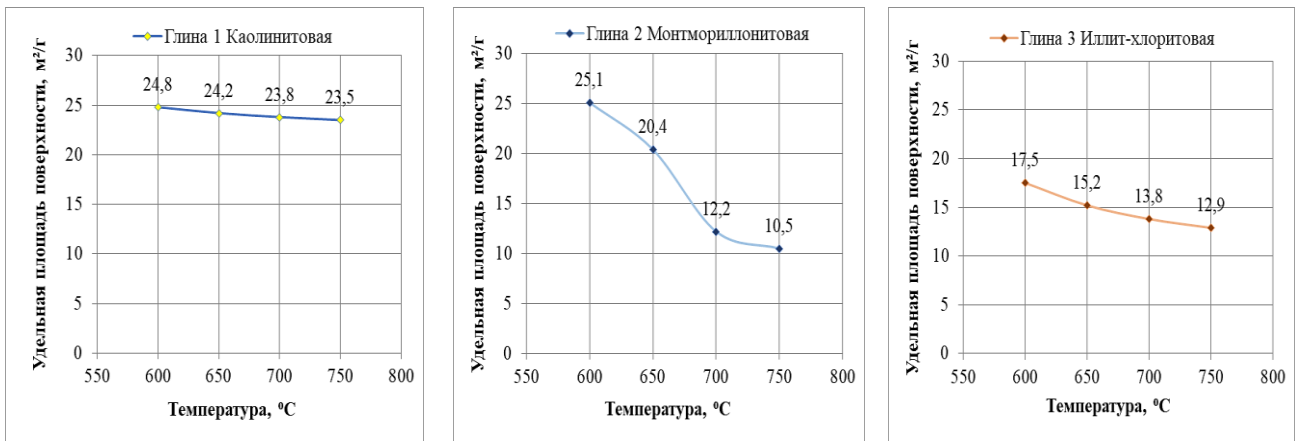


Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности от температуры обжига глин

Изучена кинетика набора прочности цементов с т/о глинами, твердевших в течение 1 года. Установлено, что все цементы после 28 сут продолжают набирать прочность при твердении в стандартных условиях. Максимальной прочностью характеризуется цемент с т/о каолинитовой глиной – прочность на сжатие в возрасте 360 сут составляет 100,9 МПа в то время как бездобавочный образец характеризуется

прочностью 64,1 МПа. Прочность образцов с остальными видами глин также превосходила прочность бездобавочного цемента в 1,5 раза.

Установлено, что цемент с т/о алюмосиликатами практически не подвержен сульфатной коррозии, коэффициент сульфатостойкости после выдержки в агрессивной среде в течение 12 мес составляет 0,93 – для монтмориллонитовой и иллит-хлоритовой глин и 0,95 – для каолининовой глины (для бездобавочного образца коэффициент стойкости – 0,88).

Разработанные виды цемента не подвержены разрушению после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Доказано, что более плотная структура цементного камня с добавками т/о глин обеспечивает сокращение потерь массы и трещинообразование образцов в условиях их испытания на морозостойкость, тем самым, повышая их долговечность. Потери прочности составов с т/о глинами составляли от 5 до 8 %, в то время как для бездобавочного состава – 11,0 %.

В четвертой главе представлены свойства портландцемента с техногенными пуццолановыми добавками, так называемыми дополнительными цементирующими материалами – термообработанным осадком сточных вод (ОСВ) и отходами рисовой шелухи (РШ). Доказана эффективность их применения как пуццолановых добавок. С их помощью возможно достичь синергетического эффекта при производстве цемента – существенно снизить негативное влияние от выбросов парниковых газов за счет частичной замены портландцементного клинкера и повысить долговечность цементного камня.

Термообработанный осадок сточных вод по механизму действия схож с кальцинированными глинами со структурой 2:1, то есть подвержен дегидроксилированию алюмосиликатной составляющей с образованием активных центров. Оптимальный режим обжига ОСВ составляет 650 °С в течение 60 мин, при этом достигается максимальная активность – 560,5 мг/г добавки (табл. 1), что подтверждено как различными способами определения активности, так и с помощью РФА и ИКС.

Таблица 1 – Пуццолановая активность ОСВ при разной температуре обжига

Наименование добавки	Температура обжига, °С ($\tau = 60$ мин)	Количество СаО, мг/1 г добавки	
		Ускоренный метод по ГОСТ Р 56593-2015	Классический метод
ОСВ	600	68,2	535,2
	650	72,3	560, 5
	700	70,1	540,2
	750	65,1	510,4
	800	60,3	490,2
	850	58,5	470,5

Введение ОСВ повышает водопотребность цемента, но при этом понижает водопоглощение и пористость, что связано с аналогичным механизмом действия добавок, что и у термообработанных глин типа 2:1 (например, монтмориллонита). Повышение прочности цемента при введении 15 % ОСВ связано с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция и подтверждено повышением плотности образцов до 2,345 г/см³ (рис. 3).

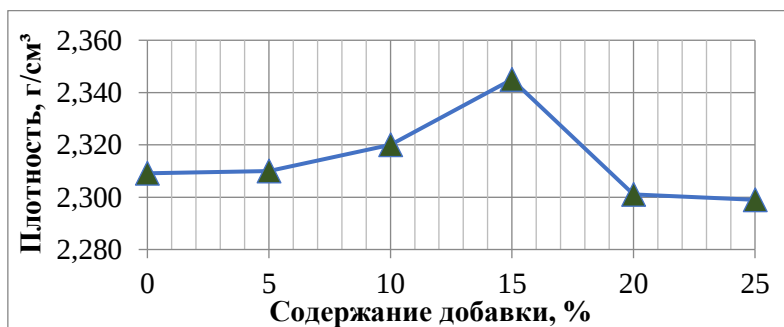


Рисунок 3 –
Зависимость плотности
цемента от содержания ОСВ

Рисовая шелуха – одна из перспективных добавок в строительстве, которая обладает активностью еще до какой-либо термической активации за счет большого содержания аморфного кварца. После термической обработки органические примеси рисовой шелухи выгорают, что позволяет получить пуццолановые добавки средней активности (65,2 мг/г).

Наибольшей эффективностью характеризуется зола рисовой шелухи (ЗРШ), полученная путем термической обработки РШ при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин. При введении в цемент 15 % ЗРШ можно достичь не только высоких показателей прочности, но и получить долговечный, морозостойкий материал, не подверженный сульфатной коррозии (табл. 2).

Таблица 2 – Прочность цементного камня с добавками в агрессивной среде

№	Состав	Прочность при сжатии, МПа, при твердении					K _c через 12 мес
		в воде			в 5-% растворе Na ₂ SO ₄		
		28 сут	6 мес	12 мес	6 мес	12 мес	
1	ПЦ без добавок	50,2	59	64,1	63,2	56,3	0,88
2.2	ПЦ + 10 % РШ	58,2	61,5	68,2	62,8	60,2	0,88
3.3	ПЦ + 15 % ЗРШ	67,2	72,5	79,2	80,1	73,2	0,92
4.2	ПЦ + 10 % ПЗРШ	56,2	63,5	69,5	71,2	62,3	0,90

Пятая глава посвящена получению нового вида пуццолановых добавок с помощью пилларирования природных алюмосиликатов (рис. 4). Процесс пилларирования можно свести к трём основным стадиям: 1) обработка глины раствором сульфата алюминия (пилларирующим агентом – ПА), 2) образование полядерных гидрокомплексов (ПЯГК), 3) термическая обработка, в результате которой ПЯГК преобразуются в металлоксидные кластеры (происходит ионный

обмен межслоевых катионов Na^+ и Ca^{2+} на более крупные ПЯГК, прочно связанные кислородными мостиками внутри глины).

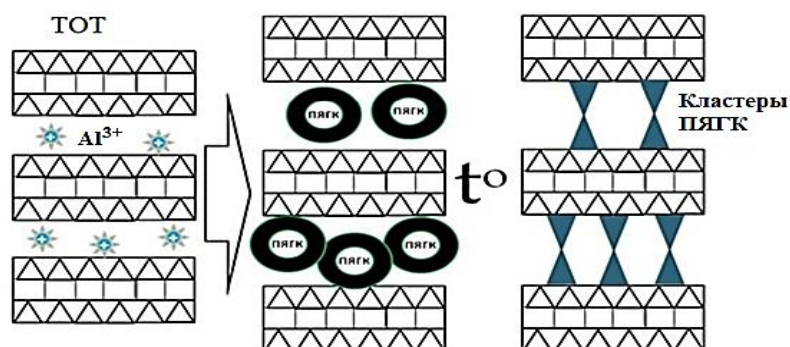


Рисунок 4 – Схема пилларирования с образованием «подпорок» ПЯГК при термообработке алюмосиликатов

Установлено, что глины типа 1:1 практически не подвержены процессу пилларирования. После пилларирования удельная поверхность таких глин увеличивается незначительно – с 24,8 до 30,1 м²/г (табл. 3). Напротив, глины типа 2:1 и 2:1:1 после пилларирования обладают более развитой удельной поверхностью, возрастающей с 25,1 до 48,2 м²/г и с 17,5 до 39,2 м²/г соответственно.

Таблица 3 – Удельная поверхность глин после обжига

Алюмосиликат/ режим обжига	Каолинитовая глина		Монтмориллонитовая глина		Иллит-хлоритовая глина	
	без ПА	с ПА	без ПА	с ПА	без ПА	с ПА
Удельная поверхность по БЭТ, м²/г	24,8	30,1	25,1	48,2	17,5	39,2

С помощью ИК-спектроскопии (рис. 5) оценивали интенсивность (степень) полос поглощения, которая позволяет характеризовать степень аморфизации образца, его кристалличность и определить оптимальные условия пилларирования.

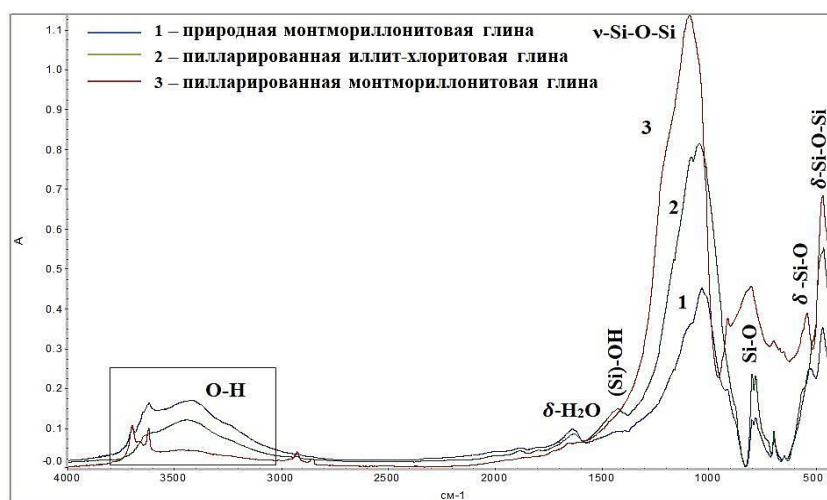


Рисунок 5 – ИК-спектрограмма глин

С помощью ИКС установлено, что у пилларированной глины резко уменьшается степень поглощения света, по сравнению с исходной, что может свидетельствовать о

процессе простого дегидроксилирования, без интеркалирования. В тоже время для монтмориллонитовой и иллит-хлоритовой глин увеличиваются степень поглощения света в 2,5 раза. Форма пиков и степень их сдвига вправо-влево позволяет оценить степень структурных переходов и их характер. Можно сделать вывод об аморфизации структуры в результате интеркалирования для глин типа 2:1 и 2:1:1.

Пуццолановая активность термоактивированных глин позволяет сделать однозначный вывод о возможности их применения в качестве гидравлической добавки (рис. 6). Максимальной активностью – 102,5 мг/г по ускоренной методике и 640,8 мг/г – по классической характеризуется пилларированная монтмориллонитовая глина. При этом обе методики одинаково информативны.

Несмотря на увеличение водопотребности цемента с пуццолановыми добавками, прочность цемента увеличивается в 1,4 раз (для монтмориллонитовой глины). Результаты по прочности превосходят данные для цемента с метакаолином, который считается самой высокоактивной добавкой.

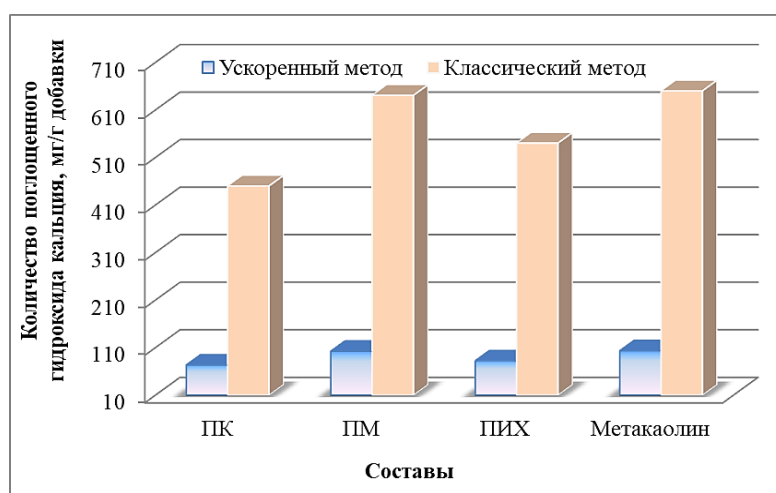


Рисунок 6 – Пуццолановая активность глин:
 ПК – пилларированная каолиническая глина,
 ПМ – пилларированная монтмориллонитовая глина,
 ПИХ – пилларированная иллит-хлоритовая глина

Пилларирование позволит существенно расширить сырьевую базу пуццолановых добавок, поскольку для данного процесса подходят доступные повсеместно глины. Для производства рядовых видов цементов используются смешаннослойные глины, в которых преобладают алюмосиликаты со структурным типом 2:1, эффективность применения которых доказана в данном разделе.

В шестой главе представлен новый путь по созданию активных минеральных добавок с помощью термощелочной активации, в основе механизма которой лежит процесс геополимеризации. Механизм геополимеризации (рис. 7), основанный на растворении оксидов кремния и алюминия в щелочной среде и их дальнейшем участии в образовании полимерных цепочек, можно использовать не только для создания геополимерных цементов, но и для получения щелочеактивированных глин. Так называемые термоактивированные глины следует обжигать в присутствии

щелочного агента, который позволит создать реактивные центры в виде свободных радикалов, а также снизить температуру обжига алюмосиликата на 100 °С.

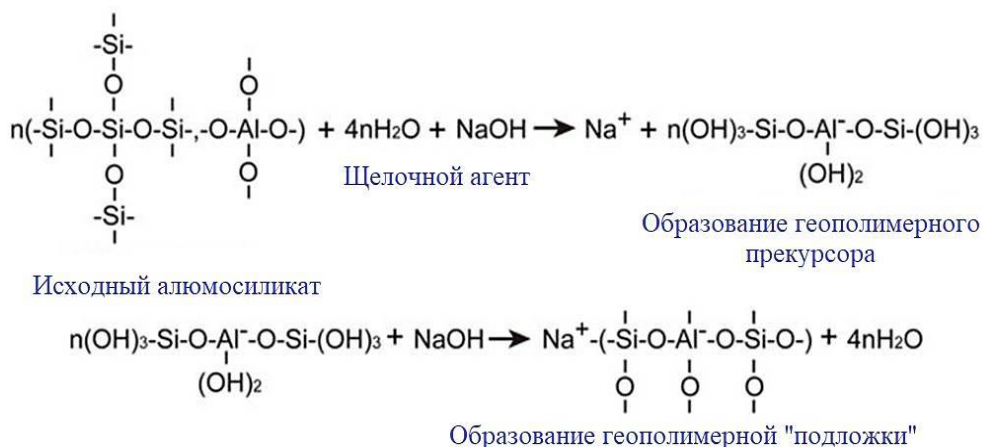


Рисунок 7 – Реакция геополимеризации алюмосиликатов

Методом ИКС установлены широкие колебания О-Н групп в диапазоне 3100-3400 см⁻¹ после термоактивации, что позволяет сделать вывод о наличии активных центров – продуктов термощелочной активации. Установлено, что монтмориллонитовая глина в большей степени подвергается процессу щелочной активации.

Пуццолановая активность термощелочеактивированных глин выше по сравнению с термообработанными образцами, несмотря на снижение температуры обжига на 100 °С (рис. 8). При этом активность т/а монтмориллонитовой глины выше, чем у т/а каолинитовой глины, что связано с процессами дегидроксилирования, которые в монтмориллонитовой глине протекают интенсивнее в присутствии щелочных прекурсоров.

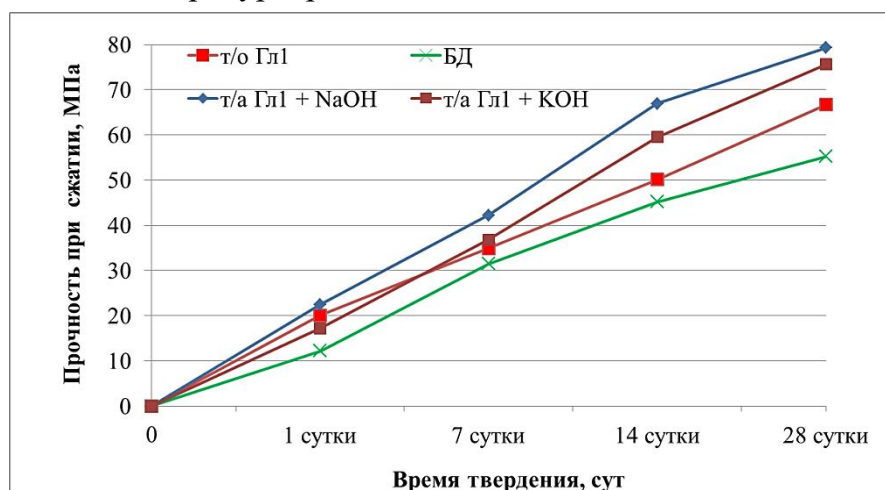


Рисунок 8 – Динамика набора прочности цемента с термоактивированными глинами

Доказано, что образование геополимеров и термощелочная активация глин имеют схожий механизм. Щелочной раствор позволяет полностью активировать глину. Образующиеся полимерные цепочки частично разрушаются в результате

дегидроксилирования глины, что приводит к образованию новых активных центров, которые еще не успели вступить в повторную реакцию. В результате чего, такая добавка способна поглощать большее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из цементного камня.

Определение прочности цемента с термощелочеактивированными глинами, твердевшего 12 мес, показало, что прочность цемента увеличивается в 1,5 раза. При этом введение данного типа добавок рекомендовано до 20 %, после чего наблюдается снижение прочности, что, вероятно, связано с замедлением реакции полимеризации.

С помощью различных методов доказано, что термощелочеактивированные добавки повышают долговечность цементов и их способность противодействовать агрессивным средам, поскольку образуется плотная, хорошо сформированная структура, без видимых дефектов и пор (рис. 9).

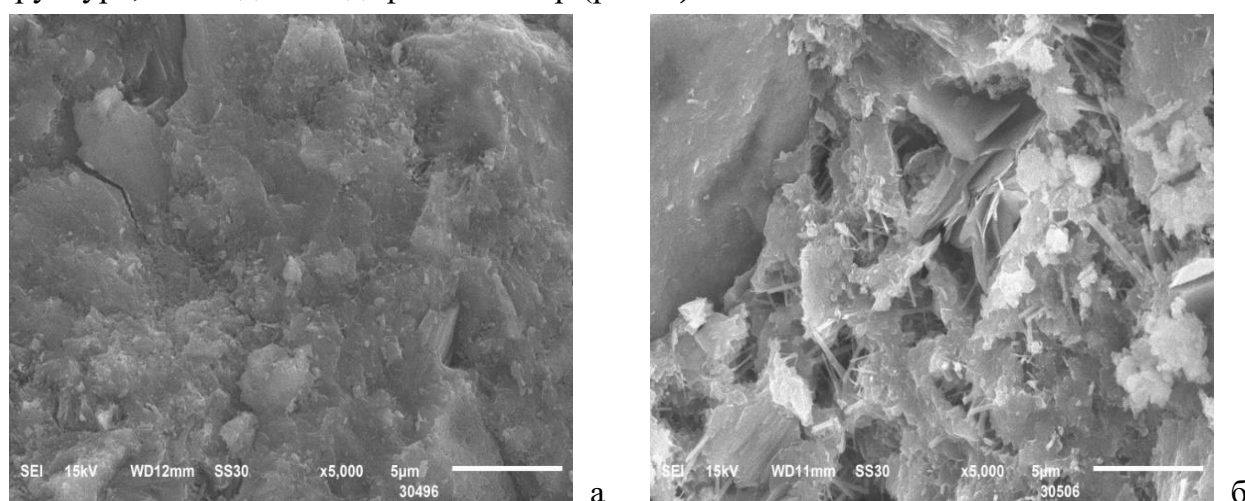


Рисунок 9 – Микроструктура цемента: а – с т/а монтмориллонитовой глиной в количестве 15 %, б – с т/а монтмориллонитовой глиной в количестве 20 %

Седьмая глава посвящена разработке составов низкоуглеродного цемента. Для создания низкоуглеродных цементов применяли комплексные добавки, которые состоят из карбонатов и алюмосиликатов. В научно-технической литературе приводятся данные о возможном проявлении синергетического эффекта в результате взаимодействия карбонатсодержащих пород и т/о глин, который усиливает проявление пуццолановой активности алюмосиликатов.

Поэтому особое внимание уделено карбонатной составляющей, так как от ее состава и структуры зависит плотность и прочность готового изделия. Для производства композиционного цемента предложено использовать не только известняк (И), но и доломит (Д). Правильно подобранная концентрация данных видов добавок позволит снизить водопотребность цемента (рис. 10), что особенно важно при условии параллельного введения кальцинированных глин, которые сильно повышают НГ.

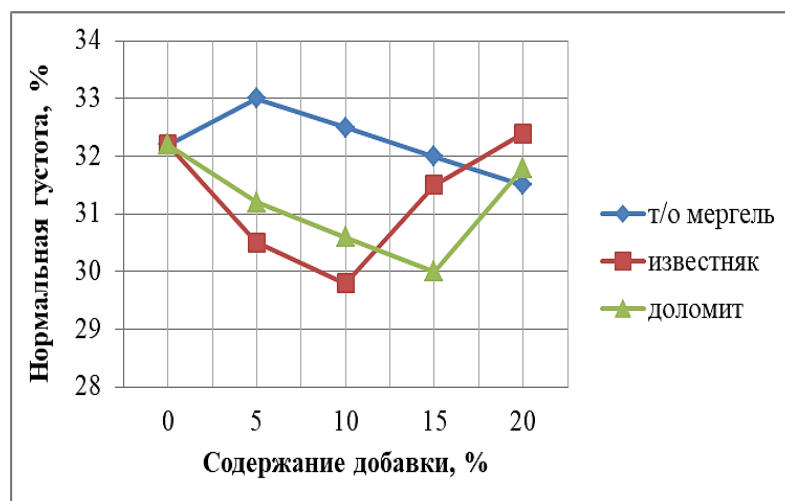


Рисунок 10 – Влияние карбонатных добавок на свойства цемента

Оптимальное содержание известняка в системе «цемент-известняк» составляет 10 %, а доломита – 15 %. При данном содержании добавок наблюдается уменьшение нормальной плотности, а также сокращение сроков схватывания, что связано с механизмом их действия.

Показано, что синергетический эффект от использования комплексной добавки на основе карбонатной составляющей и кальцинированной глины наблюдается за счет формирования новых гидратных фаз, таких как гидрокарбоалюминаты кальция и стратлингит. Это позволяет даже на поздних сроках твердения протекать пуццолановой реакции, в результате чего уплотняется структура и не происходит образование трещин и пустот в условиях агрессивных сред.

Особый интерес при разработке «зеленых» цементов представляют природные мергели, которые включают две необходимые составляющие для создания низкоуглеродных цементов – глину и известняк. Термообработанный мергель обладает достаточно высокой пуццолановой активностью (69,2 мг/г добавки при обжиге в течение 60 мин при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Более высокий нагрев может способствовать высвобождению оксидов кальция и магния в результате декарбонизации, что будет негативно влиять на прочность цемента. После обжига наблюдалось дегидроксилирование монтмориллонита и пиррофиллита, которые содержатся в мергеле, что и привело к повышению активности (рис. 11).

Стоит отметить, что карбонатные добавки также обладают низкой химической активностью, что нивелируется их механической активацией путем тонкого измельчения перед введением в состав цемента, поэтому обе добавки будут проявлять гидравлическую активность по отношению к цементу.

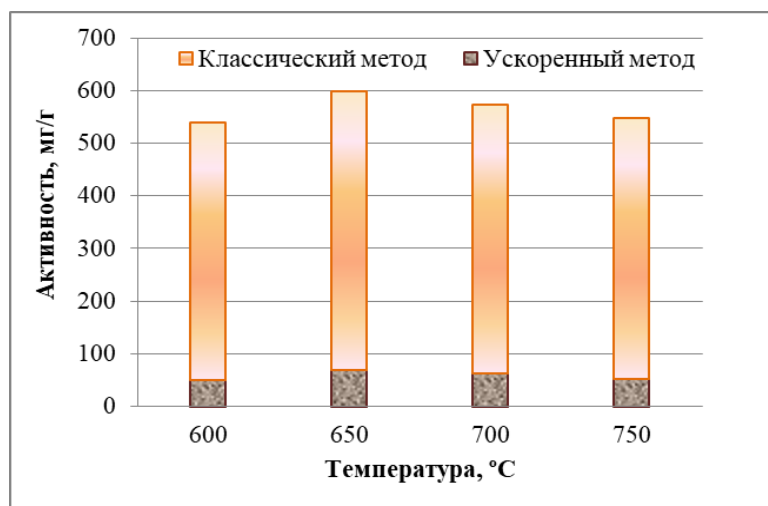


Рисунок 11 – Пуццолановая активность термообработанного мергеля при различных температурах

Разработаны восемь составов низкоуглеродных цементов с использованием различной сырьевой базы – как природных алюмосиликатов, так и отходов промышленности, таких как т/о ОСВ и ЗРШ. Полученные низкоуглеродные составы можно отнести к цементам типа ЦЕМ II/A-П 52,5Н, так как содержание добавок не превышает 20 %, а прочность на 28 сут твердения для всех образцов выше 52,5 МПа. Это позволит в будущем расширить диапазон добавок, которые могут быть использованы в качестве пуццоланы.

Исследованы свойства 13 композиционных цементов, содержание добавок в которых варьировалось от 25 до 50 %. Все образцы также можно отнести по прочности к классу 52,5Н. При этом при максимальной доле замещения клинкера на комплексную добавку в количестве 50 % удалось существенно повысить плотность и прочность цемента – до 63,5 МПа на сжатие в возрасте 28 сут. Такой эффект связан с комплексным влиянием синергетической добавки – образуются фазы, содержащие карбонаты и алюмосиликаты одновременно. Это позволяет получить плотные структуры с минимальным количеством цемента. Образующиеся фазы карбоалюминатов, стратлингита и гидросиликатов кальция позволяют не только повысить прочность цемента, но и его долговечность.

Все низкоуглеродные цементы обладают высокой сопротивляемостью к резким перепадам температур, что позволяет использовать их в регионах с нестабильными погодными условиями. Потери прочности после 200 циклов замораживания и оттаивания составляют не более 5,0 %.

В восьмой главе изложены основные результаты опытно-промышленных испытаний, которые направлены на демонстрацию эффективности предложенных методик и составов в промышленных масштабах. Опытно-промышленные испытания подтвердили высокое качество полученных низкоуглеродных составов, соответствие их свойств установленным стандартам и безопасность их применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Установлено, что с помощью правильно подобранного механизма активации алюмосиликатов, можно достичь их максимальной пуццолановой активности. Новые типы разработанных алюмосиликатных добавок позволяют получить высокопрочные, долговечные низкоуглеродные цементы. Использование альтернативных видов пуццолановых добавок, таких как термообработанные осадок сточных вод и зола рисовой шелухи, пилларированные монтмориллонитовые глины, термощелочеактивированные иллит-хлоритовые глины в комплексе с карбонатной составляющей позволяет снизить клинкер-фактор до 0,5. При этом увеличивается коррозионная стойкость, плотность и прочность цемента – до 63,5 МПа на сжатие в возрасте 28 сут, что обусловлено комплексным влиянием синергетической добавки.

Выводы

1. Исследованы четыре основных механизма активации алюмосиликатов: термообработка, механоактивация, термоактивация и пилларирование. Установлено, что для каолинитовых глин типа 1:1 наиболее подходящий тип активации классический – термообработка в диапазоне температур от 550 до 700 °С, в результате чего образуются активные оксиды кремния и алюминия. Для монтмориллонитовых глин типа 2:1 и хлоритовых глин типа 2:1:1 необходимо применять иные типы активации, например, механохимическую активацию (термообработка в присутствии щелочного агента с последующим измельчением), химико-термическую активацию (термообработка в присутствии щелочного агента) или пилларирование (интеркалирование с использованием различных растворов, которые способны образовать кластеры в межслоевом пространстве глин). Каждый вид активации по-своему эффективен, важно лишь предварительно установить состав алюмосиликата, его структурный тип и исследовать влияние температуры, времени обжига, а также активаторов. Комплекс таких мер позволит создавать высокоактивные пуццолановые добавки из любого алюмосиликатного сырья, включая отходы промышленности.

2. Изучена кинетика набора прочности цемента с пуццолановыми добавками в течение 1 года. Максимальной прочностью характеризуется цемент с т/о каолинитовой глиной – прочность на сжатие в возрасте 360 сут составляет 100,9 МПа, в то время, как бездобавочный образец характеризуется прочностью 64,1 МПа. Прочность образцов с остальными видами глин ниже, но выше марочной прочности бездобавочного цемента в 1,5 раза. Доказано, что цемент с термообработанными алюмосиликатами практически не подвержен сульфатной коррозии, коэффициент

сульфатостойкости после выдержки в агрессивной среде в течение 12 мес составляет 0,93 – для монтмориллонитовой и иллит-хлоритовой глин и 0,95 – для каолинитовой глины. При этом бездобавочный образец характеризуется коэффициентом стойкости – 0,88.

3. Доказано, что пилларированные глины могут выступать в роли активных минеральных добавок. При этом данному механизму активации подвержены смешаннослойные глины типа 2:1 и 2:1:1. Установлено, что эффективными методами оценки пущолановой активности таких глин является метод инфракрасной спектроскопии, а также определение их удельной поверхности. Интенсивность полос (степень поглощения), форма спектров и их смещение позволяют оценить степень аморфизации образца, его кристалличность и определить оптимальные условия пилларирования. Так, пилларированные монтмориллонитовые и иллит-хлоритовые глины поглощают света в 2,5 раз больше, чем пилларированные каолинитовые глины. Это свидетельствует о протекании процесса интеркалирования для глин типа 2:1 и 2:1:1, а не простого дегидроксилирования.

4. Разработаны 13 составов низкоуглеродных цементов с использованием различной сырьевой базы – как природных алюмосиликатов, так и отходов промышленности. Один из составов был **запатентован** как «Способ производства низкоуглеродного цемента» и **рекомендован** к использованию на современных цементных предприятиях.

С помощью данного способа можно не только повысить прочность цементов, но и снизить клинкер-фактор до 0,5, при этом прочность низкоуглеродного цемента на 28 сут твердения составляет 63,5 МПа. Комплексная добавка, содержащая известняк и термообработанный алюмосиликат, взаимодействуя с гидратными фазами цемента, образует новые фазы карбоалюминатов, стратлингита и гидросиликатов кальция. За счет чего, все разработанные низкоуглеродные цементы обладают высокой сопротивляемостью к резким перепадам температур, что позволяет использовать их в регионах с нестабильными погодными условиями. Потери прочности после 200 циклов замораживания и оттаивания составляют не более 5,0 %.

Перспективы дальнейшего исследования связаны с исследованием производственных особенностей цементной промышленности, изучение которых позволит доработать разработанные методики и адаптировать их под конкретного производителя. Разработанные низкоуглеродные составы могут стать заменой общестроительным видам цементам, а также составам особого гидротехнического назначения за счет своих высоких показателей долговечности.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и в рецензируемых научных изданиях, включённых в международные базы цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts

1. **Смольская, Е. А.** Создание низкоуглеродного цемента – шаг к зелёной трансформации цементной промышленности / **Е. А. Смольская**, Е.Н. Потапова, А.А. Волосатова, В.В. Рудомазин // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 1. – С. 16–28. – DOI: 10.62980/2076-0655-2025-16-28. (*BAK, CAS*)
2. **Смольская, Е. А.** Свойства геополимерного цемента на основе термоактивированных глин / **Е. А. Смольская**, Е.Н. Потапова, И.В. Корчунов, С.П. Сивков // Цемент и его применение. – 2024. – № 1. – С. 50–54. (*BAK, CAS*)
3. Сивков, С. П. Термодинамическая оценка активности соединений в цементах карбонатно-гидратационного твердения / С. П. Сивков, И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова, **Е.А. Дмитриева**, Н.Н. Клименко // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 9, № 9. – С. 34–43. – [Sivkov, S. P. Activity Thermodynamics of Compounds in Carbonation-Hydration Hardening Cements / S.P. Sivkov, I.V. Korchunov, E.N. Potapova, **E.A. Dmitrieva**, N.N. Klimenko // Glass and Ceramics. – 2022. – Vol. 79. – P. 371–377]. (*WoS, Scopus, BAK*)
4. Korchunov, I. V. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays / I. V. Korchunov, **E.A. Dmitrieva**, E.N. Potapova // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. – 2022. – Vol. 19, Iss. 4. – P. 1–9. – DOI: 10.22068/ijmse.2768. (*Scopus, WoS*)
5. **Dmitrieva, E.** The effect of heat-treated polymineral clays on the properties of Portland cement paste / **E. Dmitrieva**, E. Potapova // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 38, Iss. 4. – P. 1663–1668. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.179. (*Scopus, WoS*)
6. Korchunov, I. V. Structural Features of a Cement Matrix Modified with Additives of Sedimentary Origin / I. V. Korchunov, **E.A. Dmitrieva**, E.N. Potapova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1083. – Art. no. 012033. – DOI: 10.1088/1757-899X/1083/1/012033. (*Scopus, WoS*)
7. Potapova, E. The Metakaolin – A New Hydraulically Active Pozzolanic Additive / E. Potapova, **E. Dmitrieva** // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 974. – P. 319–324. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.974.319. (*Scopus, WoS*)
8. Potapova, E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement / E. Potapova, **E. Dmitrieva** // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 19, Iss. 5. – P. 2193–2196. – DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.373. (*Scopus, WoS*)

Избранные публикации в сборниках материалов конференций

1. **Смольская, Е. А.** Низкоуглеродный цемент на основе термоактивированной глины и известняка / **Е. А. Смольская**, Е. Н. Потапова, В. В. Рудомазин // III Междунар. научно-техн. конф. «Инновационные технологии производства стекол, керамики и вяжущих материалов». – Узбекистан, Ташкент, 2024. – С. 58–59.
2. **Смольская, Е. А.** Влияние режимов термообработки глин на их свойства / **Е. А. Смольская**, В. А. Слугина, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 2. – С. 67–70.
3. **Смольская, Е. А.** Влияние комплексной добавки известняка и кальцинированной глины на свойства низкоуглеродного цемента / **Е. А. Смольская**, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 5. – С. 168–171.
4. **Дмитриева, Е. А.** Свойства геополимерного цемента / **Е. А. Дмитриева**, Е. Н. Потапова // Химия и химическая технология в XXI веке: матер. XXIII Междунар. научно-практ. конф. студентов и молодых учёных имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера. – В 2-х томах. – Томск: Изд-во ГОУ ВПО ТПУ, 2022. – Т. 1. – С. 62–64.
5. **Дмитриева, Е. А.** Снижение выбросов углекислого газа путём частичной замены портландцементного клинкера кальцинированными глинами / **Е. А. Дмитриева**, Е. Н. Потапова // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы. – Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2020. – Т. 2. – С. 30–32.
6. **Дмитриева, Е. А.** Исследование состава и структуры глин / **Е. А. Дмитриева**, Е. Н. Потапова // XX Междунар. научно-практ. конф. имени проф. Л. П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: Изд-во ГОУ ВПО ТПУ, 2019. – С. 458–459.
7. Потапова, Е. Н. Влияние метакаолина на свойства цемента / Е. Н. Потапова, **Е. А. Дмитриева** // Междунар. научно-практ. конф. «Прикладная наука сегодня: проблемы и новые подходы». – Петрозаводск : Изд-во МЦПН Новая наука, 2019. – С. 138–142.

Патенты:

1. Патент RU 2777761 C2, МПК C04B 7/02 (2006.01). Способ производства низкоуглеродного цемента: № 2777761; заявл. 08.11.2021; опубл. 09.08.2022 / **Е. А. Дмитриева**, Е. Н. Потапова, И. В. Корчунов, С. П. Сивков.