

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор
Потапова Екатерина Николаевна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. КАЛЬЦИНИРОВАННЫЕ ГЛИНЫ – ДОБАВКИ БУДУЩЕГО. СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЦЕМЕНТА НА ИХ ОСНОВЕ.....	11
1.1 Вредные выбросы цементного производства, методы борьбы с ними	11
1.2 Зеленые цементы на основе комплексной добавки известняка и кальцинированной глины	17
1.3 Химические реакции, протекающие в цементном камне в присутствии кальцинированных глин	24
1.4 Выводы.....	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1 Материалы исследования	37
2.2 Методы исследования.....	39
2.2.1 Определение пуццолановой активности алюмосиликатов.....	39
2.2.2 Определение фазового состава алюмосиликатов	39
2.2.3 Физико-механические свойства портландцемента.....	40
2.2.4 Исследование структуры веществ методом сканирующей-электронной микроскопии	42
2.2.5 Методы определения химической коррозии цемента	42
2.2.6 Тепловыделение цемента	42
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПУЦЦОЛАНОВЫХ ДОБАВОК ПУТЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ РАЗЛИЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	43
3.1 Изменение активности алюмосиликатов в зависимости от их структуры и состава	45
3.2 Происхождение пуццолановой реакции для обожженных глин.....	52
3.3 Влияние термообработанных глин на свойства цемента.....	56
3.4 Выводы.....	62
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА С	66
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ЦЕМЕНТИРУЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ	66
4.1 Отходы сточных вод – новая пуццолановая добавка в цемент.....	67
4.2 Свойства цемента с термообработанным осадком сточных вод.....	71
4.3 Потенциал рисовой шелухи, как активной минеральной добавки	73

4.4 Пуццолановая активность рисовой шелухи и ее влияние на свойства цемента	78
4.5 Выводы	82
ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ПУТЕМ ПИЛЛАРИРОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	84
5.1 Взаимосвязь структурных типов глин и их пуццолановой активности	84
5.2 Пилларирование – способ термоактивации глин.....	87
5.3 Структура и свойства цементов с пилларированными глинами	103
5.4 Выводы	105
ГЛАВА 6. ТЕРМОЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ – НОВЫЙ ПУТЬ К СОЗДАНИЮ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК.....	108
6.1 Механизм активации глин с помощью щелочей	108
6.2 Влияние термоактивированных глин на прочность и тепловыделение цемента	112
6.3 Цементы с повышенной коррозионной стойкостью на основе.....	118
термощелочеактивированных глин	118
6.4 Выводы	120
ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА НИЗКОУГЛЕРОДНОГО ЦЕМЕНТА.....	124
7.1 Состав, структура и активность карбонатных добавок.....	125
7.2 Влияние различных карбонатных добавок на свойства цемента.....	130
7.3 Снижение клинкер-фактора с помощью комплексных добавок.....	136
7.4 Выводы	143
ГЛАВА 8. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОВЕРКИ.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	148
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	151
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	152
Приложение А	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Цемент – самый популярный строительный материал, на его основе производятся бетонные и железобетонные изделия, которые являются высокопрочными, долговечными и водонепроницаемыми [1]. Несмотря на все свои положительные характеристики, производство цемента является очень энергоемким и трудозатратным процессом [2-3]. 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 [4-5]. 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. [6]. Поэтому разработка низкоуглеродных цемента с пониженным клинкер-факторов является одним из целевых направлений ученых в области изучения строительных материалов. При этом используемые для производства низкоуглеродных цемента добавки не должны ухудшать свойства готовой продукции.

Технология производства низкоуглеродных цемента 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 каолиновым 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 метакеолина, 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 глины на 100 °С, что позволит снизить энергозатраты на производство 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 метакаолином.

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 оценивались 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 позволят получить прочный и долговечный материал. Синергетический эффект от действия такой добавки достигается за счет образования дополнительного количества гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, этtringита, 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. награжден 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 базы цитирования Web of Science и Scopus, и 3 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований, а также 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 литературы. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы, 71 рисунок и 1 приложение.

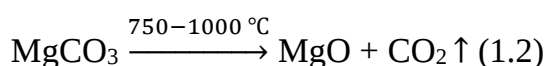
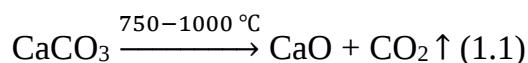
ГЛАВА 1. КАЛЬЦИНИРОВАННЫЕ ГЛИНЫ – ДОБАВКИ БУДУЩЕГО. СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЦЕМЕНТА НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Вредные выбросы цементного производства, методы борьбы с ними

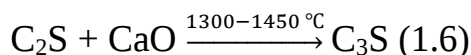
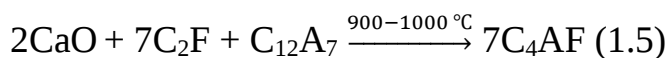
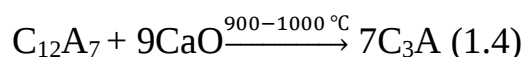
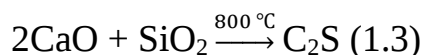
Источники парниковых газов при производстве клинкера

Сложно представить жизнь без строительных материалов. Еще с древних времен люди использовали различные вещества для обустройства своего жилища. В настоящее время на строительном рынке представлено множество материалов, которые позволят сделать здание не только прочным, но и красивым. Самыми популярными строительными материалами являются цемент и бетон. Древний бетон был обнаружен в далеком прошлом, ориентировочный возраст первого композиционного вяжущего – 5000 лет до н.э. Он был найден на берегу Дуная (современная Югославия), пол древней хижины был выполнен из красной извести и гравия [1]. Конечно, современный бетон имеет совсем иной состав, в основе его лежит портландцемент, который был открыт Джозефом Аспдином в 1824 г. [7]. В настоящее время цемент производится из карбонатной составляющей (известняк), алюмосиликатной (глины) и железистой (пирит). Путем обжига сырьевой смеси при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ получают портландцементный клинкер, из которого после помола и введения корректирующих добавок, при необходимости, получают портландцемент [8]. Данный процесс производства очень энергоемкий и трудозатратный: начиная от добычи сырья, заканчивая обжигом и помолом. На всех основных этапах производства выделяется колоссальное количество парниковых газов, в том числе – углекислого газа (CO_2) [2-3, 9-10]. Выбросы CO_2 при производстве цемента можно разделить на три типа: выбросы, связанные с технологическими процессами, со сжиганием топлива и с использованием электроэнергии [11]. Третий тип выбросов, связанный с электроэнергией, обычно учитывается лишь косвенно, так как основная доля выбросов связана напрямую с химическими процессами, которые происходят при обжиге клинкера, то есть непосредственно во вращающейся печи и во время сгорания топлива. Большая часть электроэнергии, потребляемой при производстве цемента, приобретается из внешней сети и используется для измельчения сырья, работы вентиляторов,

холодильников, а также помола клинкера с добавками [12]. Так как основные выбросы связаны с обжигом сырьевых материалов, то есть с производством клинкера, следует понимать процессы, которые происходят во вращающейся печи. По химическому составу клинкер в основном состоит из оксида кальция (CaO) – 62-67 %, оксида кремния (SiO_2) – 20-24 %, оксида алюминия (Al_2O_3) – 4-7 % и оксида железа (Fe_2O_3) – 2-5 % [13]. Преобладающим оксидом в составе смеси является CaO , так как в качестве основного сырьевого материала используется известняк (CaCO_3). В процессе обжига известняк разлагается до оксида кальция и углекислого газа (1.1). Кроме того, происходит частичное разложение карбоната магния (MgCO_3), который присутствует как примесный в смеси (1.2). Декарбонизация происходит следующим образом (1.1-1.2):



По мере повышения температуры в печи оксид кальция вступает в реакцию с оксидами алюминия, кремния и железа, образуя основные клинкерные минералы: алит – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) (1.3), трехкальциевый алюминат – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) (1.4), четырехкальциевый алюмоферрит – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) (1.5) и белит – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) (1.6):



Как сказано выше, выбросы углекислого газа происходят на разных этапах производства клинкера и могут быть связаны с качеством конечного продукта (согласно рис. 1.1).

Взаимосвязь модульных характеристик и выбросов CO_2

Известно [11], что качество клинкера во многом зависит от содержания клинкерных минералов в смеси.

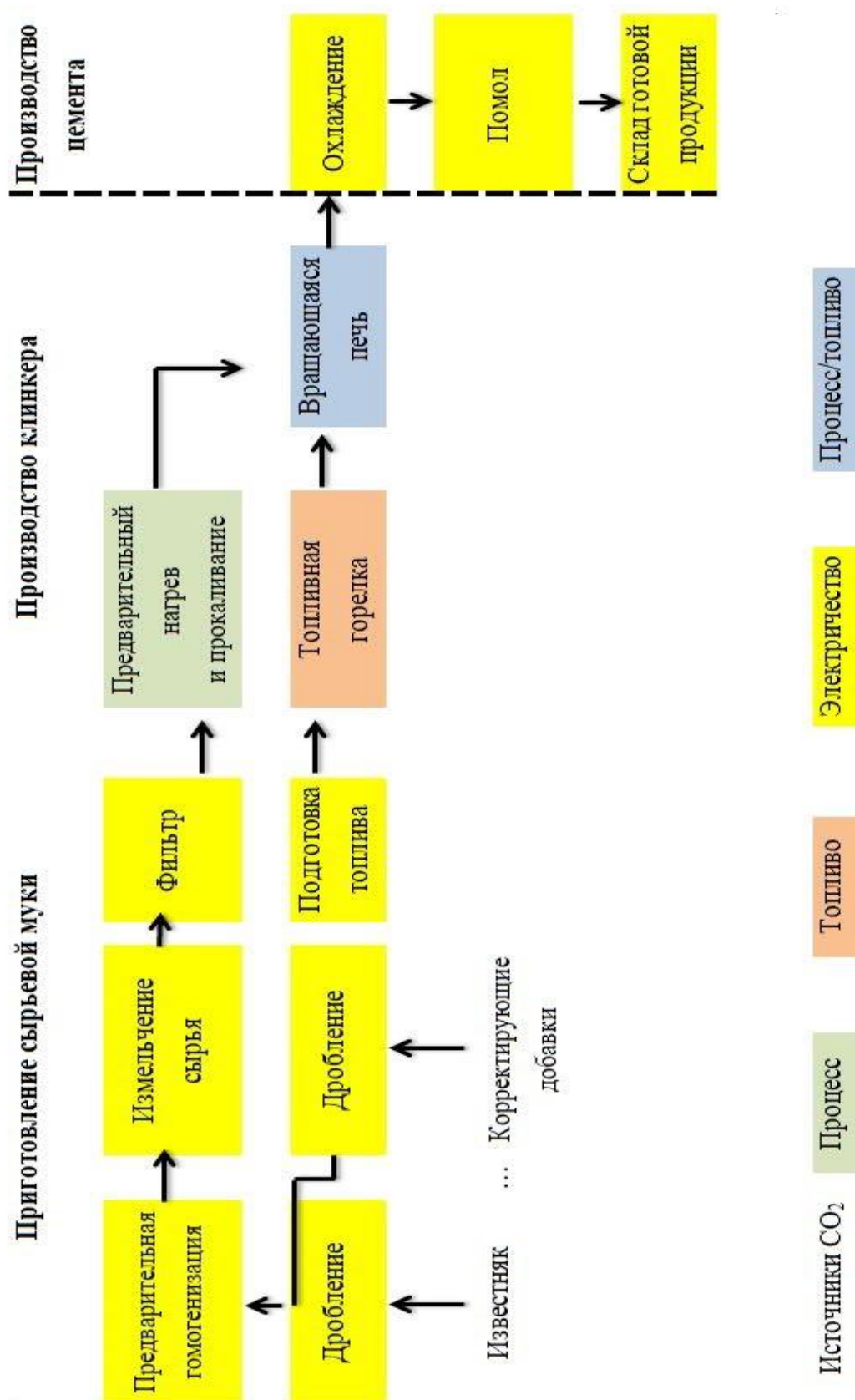


Рисунок 1.1 – Основные источники CO₂ при производстве портландцемента сухим способом, где цвет определяет вид выбросов: желтый – выбросы, связанные с электричеством, зеленый – с технологическим процессом, красный – с топливом, синий – комбинированные выбросы: процесс + топливо

Рядовой портландцементный клинкер содержит четыре основных минерала, из которых алит и белит в составе клинкера составляют примерно 75 %. Гидратированный цемент, в составе которого высокое содержание алита, на начальных этапах твердения характеризуется более высокой прочностью, но низкой скоростью развития прочности на поздних сроках твердения [14]. C_3A и C_4AF также могут обеспечивать прочность цемента, но их основная роль при формировании клинкера – снижение температуры спекания клинкерных частиц и содействие образованию алита. Для контроля основных клинкерных минералов на производстве ориентируются на модульные характеристики [15]. Обычно коэффициент насыщения (KH), силикатный модуль (n) и глиноземистый модуль (p) являются контрольными показателями качества клинкера.

Модульные характеристики клинкера должны колебаться в определенном диапазоне, чтобы достичь требуемых показателей качества цемента (например, повышенная коррозионная стойкость, высокая прочность и быстрота твердения). Обычно $KH = 0,85-0,95$, $n = 2,3 \pm 0,2$, $p = 1,3 \pm 0,2$ [13-16].

Кроме того, портландцементный клинкер получают при $T = 1400-1450$ °С, для поддержания заданной температуры в печь подается определенное количество топлива. Теоретически, для производства 1 т клинкера требуется не менее 3000 МДж тепла [17]. Однако энергоэффективность всей цементной системы составляет около 50 % из-за потерь тепла. Согласно термохимическому равновесию [11], удельный расход топлива на производство клинкера представляет собой следующее уравнение (1.7):

$$Q_f = \frac{Q_{кл}}{\eta} \quad (1.7), \text{ где}$$

Q_f – фактическое потребление тепла (кДж/кг клинкера); $Q_{кл}$ – теплота образования клинкера (кДж/кг клинкера); η – КПД вращающейся печи (%).

Теплота, требуемая непосредственно для образования клинкера выражается следующей формулой (1.8):

$$Q_{кл} = 17,19 \cdot Al_2O_3 + 27,1 \cdot MgO + 32,01 \cdot CaO + 21,4 \cdot SiO_2 + 2,47 \cdot Fe_2O_3 \quad (1.8)$$

Кроме того, в состав клинкера могут попадать химические элементы непосредственно от сжигаемого топлива (например, угля). После сгорания

угольная зола смешивается с клинкером, тогда ее содержание также необходимо учитывать (1.9):

$$Ash_{\text{кл}} = \frac{Q_f}{Q_{\text{ту}}} \cdot Ash_{\text{зола}} \quad (1.9), \text{ где}$$

$Ash_{\text{кл}}$ – угольная зола, добавленная в клинкер (масс. %); $Q_{\text{ту}}$ – низшая теплотворная способность угля (кДж/кг угля, масс. %); $Ash_{\text{зола}}$ – зольность угля (масс. %).

И, казалось бы, чтобы снизить негативное влияние от сжигания топлива и разложения сырья, достаточно уменьшить данные показатели согласно формулам, но на практике достичь этого намного сложнее. Сложность напрямую связана с модульными характеристиками, с помощью которых контролируется качество получаемого клинкера. Другими словами, качество клинкера – ограничивающее условия для корректировки соотношения между используемым сырьем и топливом. Значит, в первую очередь, необходимо контролировать не соотношение сырья и поглощаемого им тепла, а менять состав сырьевой смеси.

Учеными из Китая установлено, что повышение KH на 5 % настолько же увеличивает процент выбросов CO_2 [11]. И среди всех трех модульных характеристик KH вносит наибольший вклад в формирование парниковых газов при производстве цемента. За коэффициентом насыщения следует глиноземистый модуль, а затем – силикатный. Значит, по влиянию на количество выбросов CO_2 модульные характеристики можно расположить в следующем порядке: $KH > p > n$.

Это связано с тем, что повышение коэффициента насыщения повышает и содержание оксида кальция, а, значит, доля карбонатной составляющей в смеси также увеличивается. Также известно, что на каждую тонну производимого алита выделяется 579 кг CO_2 [18]. При этом увеличение глиноземистого или силикатного модуля не снизят количество выбрасываемого углекислого газа. Увеличение данных параметров изменит соотношение оксида кремния, оксида алюминия и оксида железа, что приведет к смещению химического равновесия, для восстановления которого потребуется еще больше оксида кальция.

То есть качественно изменить состав клинкера с пользой для экологии, но без ухудшения физико-механических свойств довольно трудно, если вообще

возможно. А, значит, следует уменьшать долю клинкера (клинкер-фактор) в составе цемента, чего достичь вполне возможно.

Таким образом, за счет декарбонизации известняка – основного компонента сырьевой смеси, выделяется около 836 кг CO₂ на 1 т клинкера, 536 кг из которых поступают из обжига сырья [4-5]. А это 8-9 % от всех мировых выбросов углекислого газа [19-21]. Чтобы снизить вклад цементной промышленности в загрязнение окружающей среды и ее вред, наносимый в части формирования парникового эффекта, разрабатываются различные стратегии.

Так, например, Европейская цементная ассоциация представила план по сокращению выбросов CO₂ до 472 кг на 1 т клинкера, которая должна быть реализована к 2030 [22]. А к 2050 согласно данной стратегии снизить выбросы удастся и вовсе до 0 кг CO₂/т цемента, если производители будут придерживаться конкретной стратегии, представленной на рис. 1.2.



Рисунок 1.2 – Дорожная карта Sembureau 2050 г. по сокращению выбросов CO₂

Согласно разработанной карте, до 160 кг CO₂/1 т цемента удастся снизить лишь за счет уменьшения доли клинкера в цементе. Сделать это можно за счет разработки низкоуглеродного цемента, а также с помощью использования альтернативного топлива.

В России также намерены снизить выбросы парниковых газов и достичь минимального уровня до 2050 [6]. Поэтому разработка низкоуглеродных цементов с пониженным клинкер-факторов является одним из целевых направлений ученых в области изучения цементов и бетонов на их основе.

1.2 Зеленые цементы на основе комплексной добавки известняка и кальцинированной глины

Основное перспективное направление по сокращению вредных выбросов при производстве цемента – снижение его клинкер-фактора, то есть уменьшение содержания портландцементного клинкера в составе цемента. Заменить портландцементный клинкер можно различными минеральными добавками, но необходимо учитывать их влияние на портландцементную матрицу, так как существенные изменения в показателях качества цемента могут негативно отразиться на спросе на данный вид продукции. Исторически сложилось так, что заводы по производству железобетонных изделий (ЖБИ) и конструкций – одни из главных потребителей портландцемента, так как бетон производится на основе цемента и именно он задает прочностные характеристики готовому изделию. Производители ЖБИ и крупные строительные компания относятся с недоверием к малоизученным минеральным добавкам, которые могут быть использованы как альтернатива клинкеру в составе цемента. Поэтому доля производства портландцемента с минеральными добавками составляет всего лишь 29,9 % по состоянию августа 2023 г. [23]. При этом производство портландцемента без минеральных добавок составляет – 64,8 % от общего выпуска различных видов цементов [23]. Согласно ГОСТ 31108-2020 [24] самыми популярными видами цемента на российском рынке являются бездобавочный портландцемент (ЦЕМ 0), который состоит из 100 % клинкера и рядовой портландцемент первого типа (ЦЕМ I), в котором допустимо введение вспомогательных компонентов до 5 %. Самыми популярными добавками, которые используются для производства цемента и, которые на текущий момент можно использовать согласно действующим стандартам, являются доменный гранулированный шлак (ДГШ), известняк, пуццоланы, зола-уноса, реже – микрокремнезем, глиежи, обожженные сланцы и белитовый шлак. При этом введение их в состав цемента также строго ограничено

ГОСТ 31108-2020, если речь идет об общестроительных цементах. Композиционные цементы в России производятся, в таких видах цементов содержание добавок значительно увеличивается, по сравнению с цементами с минеральными добавками, но их выпуск очень ограничен, а спрос на них – еще меньше.

Но применение различных минеральных добавок при производстве цемента – критически важное решение, которое должны будут принять производители портландцемента, так как экологические проблемы обостряются ежегодно и Правительство Российской Федерации (РФ) наравне с остальными странами мира пытается решить эти проблемы. Так, с 1 января 2025 г. при производстве портландцемента изготовители обязаны вводить вторсырье в количестве не менее 6 % [25]. Под этот критерий может подойти и известный нам доменный гранулированный шлак, но обычно его вводят в количестве не более 35 % в состав цемента, так как данный вид добавки с «натяжкой» можно отнести к активным минеральным добавкам (АМД). Кроме того, затраты производителей на закупку данного вида отходов, их переработку значительно увеличат стоимость конечного продукта. При этом значимых улучшений прочностных характеристик цемента с использованием ДГШ также не наблюдается [26]. Кроме того, использование ДГШ в отдельных районах России затруднительно, например, на Дальнем Востоке отсутствуют доменные металлургические производства [27]. Поэтому следует исследовать и новые минеральные добавки, а также отходы производства, которые могли бы стать хорошей альтернативой клинкеру.

К таким добавкам относят термообработанные алюмосиликаты разного химико-минералогического состава. Кальцинированные глины, например, являются высокоактивными пуццолановыми добавками, к которым относится метакраолин. Метакраолин – искусственный порошкообразный материал, который получают путем термообработки обогащенных краолиновых глин. Данный вид добавки является высокоактивной (до 1210 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{г}$ метакраолина), но при этом довольно дорогой (1650 руб. за 18 кг продукта) [28], в том время, как 1 т цемента стоит от 3500 до 5000 руб., в зависимости от производителя. То есть если требуется заменить хотя бы 30 % клинкера на метакраолин, следует закупить 300 кг

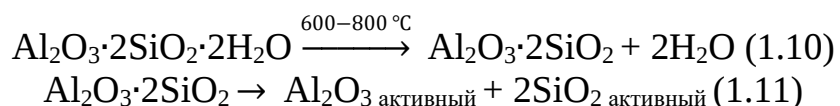
метакаолина на 1 т цемента, а это ~ 28 000 руб. А, значит, стоимость вводимой добавки будет превышать стоимость готового бездобавочного цемента примерно в 5-8 раз. Кроме того, объем производства метакаолина не сопоставим с потребностями цементных производителей.

Выход из данной ситуации – производить добавки самостоятельно, используя доступные цементным заводам алюмосиликаты другого состава, так как каолиновые глины практически не используются для производства рядовых цементов. Алюмосиликаты – одна из главных составляющих, необходимых для производства клинкера, поэтому данный вариант вполне осуществим. Конечно же, для этого необходимо использовать отдельные печи и предварительно тщательно исследовать свойства глины не только, как сырья для производства клинкера, но и как добавки, которая может его заменить. Для этого следует изучить химико-минералогический состав алюмосиликатов, что позволит определить температуру их обжига, которая обычно варьируется в диапазоне от 600 °С до 750 °С [29], что вдвое ниже, чем требуемая температура для производства клинкера.

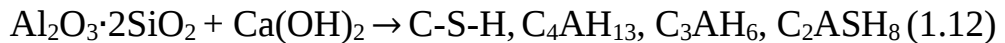
Положительное действие, которое оказывают кальцинированные глины на свойства цемента, доказано в течение ни одного десятилетия [30-31]. Несмотря на это, использование алюмосиликатов, отличных по составу от метакаолина, в котором более 90 % минерала каолинита, требует углубленного изучения. Дело в том, что даже в рамках одного и того же карьера состав и свойства глин сильно отличаются друг от друга, что напрямую влияет на их пуццолановую активность.

Пуццолановая активность – способность кальцинированных алюмосиликатов вступать в реакцию с портландитом, который образуется в результате реакции гидратации цемента [32].

За счет чего структура цемента упрочняется и повышается стойкость к агрессивным средам [33]. В основе механизма лежит «высвобождение» оксидов кремния и алюминия из алюмосиликатных связей каолинита (1.10-1.11), называемых метакаолином [34-35]:



Метастабильные образования обладают высокой пуццолановой активностью [36]. В последующем метакеолин вступает в реакцию с портландитом (1.12) [37]:



Но как было сказано ранее, далеко не все глины содержат каолинит. При этом пуццолановой активностью они все же обладают. Различные механизмы активации будут подробно рассмотрены в разделах 1.3 и 5.1, но здесь стоит упомянуть, что все глины делятся на три структурных типа: 1:1, 2:1 и 2:1:1 (рис. 1.3).

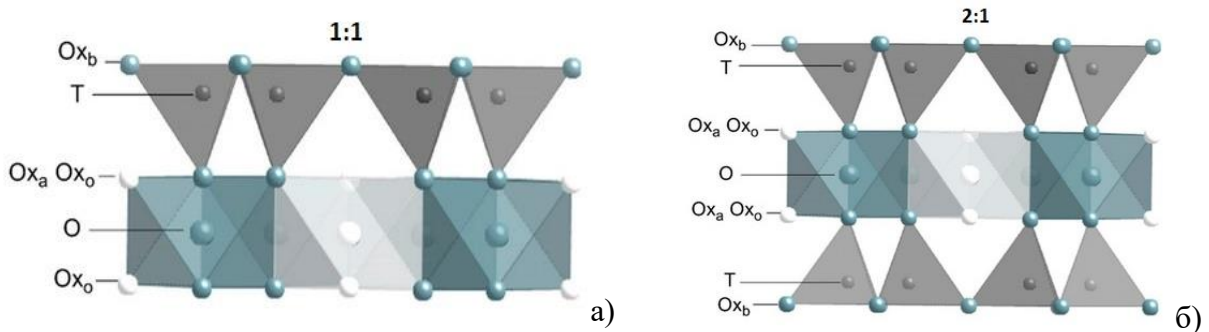


Рисунок 1.3 – Структурные типы алюмосиликатов: а – 1:1, б – 2:1

Основная структурная единица глины – алюмосиликатная сетка, которая состоит из тетраэдра и октаэдра. У каолинитовой глины в такой сетке один слой тетраэдров и один слой октаэдров (рис. 1.3, а). А у всех остальных глин эти слои чередуются (рис. 1.3, б). Например, монтмориллонит относится к типу 2:1 и состоит из 2 тетраэдров и 1 октаэдра. А иллит относится к типу 2:1:1, схожему с 2:1, поэтому на рисунке 1.4 не представлен, и состоит уже из 2 тетраэдров и 2 октаэдров.

Но сложность в использовании глин заключается еще и в их неоднородности по составу. Почти все алюмосиликаты в природе смешаннослойные, то есть представлены одновременно несколькими минералами, которые могут принадлежать к разным типам. Поэтому изучению процессов их термоактивации стоит уделить особое внимание, чтобы начать их комплексное использование при производстве цемента.

При этом параллельно изучаются системы цемента с комплексной добавкой, которая включает не только активную термообработанную глину, но и известняк [38-39]. Система цемент-известняк довольно хорошо исследована, что несколько упрощает задачу по разработке низкоуглеродных цементов. Известняк способен

уплотнить структуру цемента [40], повысить его морозостойкость [41], что в комплексе с активной кальцинированной глиной позволит достичь синергетического эффекта. То есть снизить клинкер-фактор и улучшить качество портландцемента.

Первые «зеленые» цементы или низкоуглеродные [42] (LC3 – за рубежом) разработаны Карен Скривенер в 2005 г. [43], но их активное изучение и использование началось не так давно – примерно с 2014 г. В настоящее же время разработано множество видов низкоуглеродных цемента, с самым разным составом, ведь у такого цемента множество преимуществ (рис. 1.4). Основное – снижение парниковых выбросов в атмосферу.

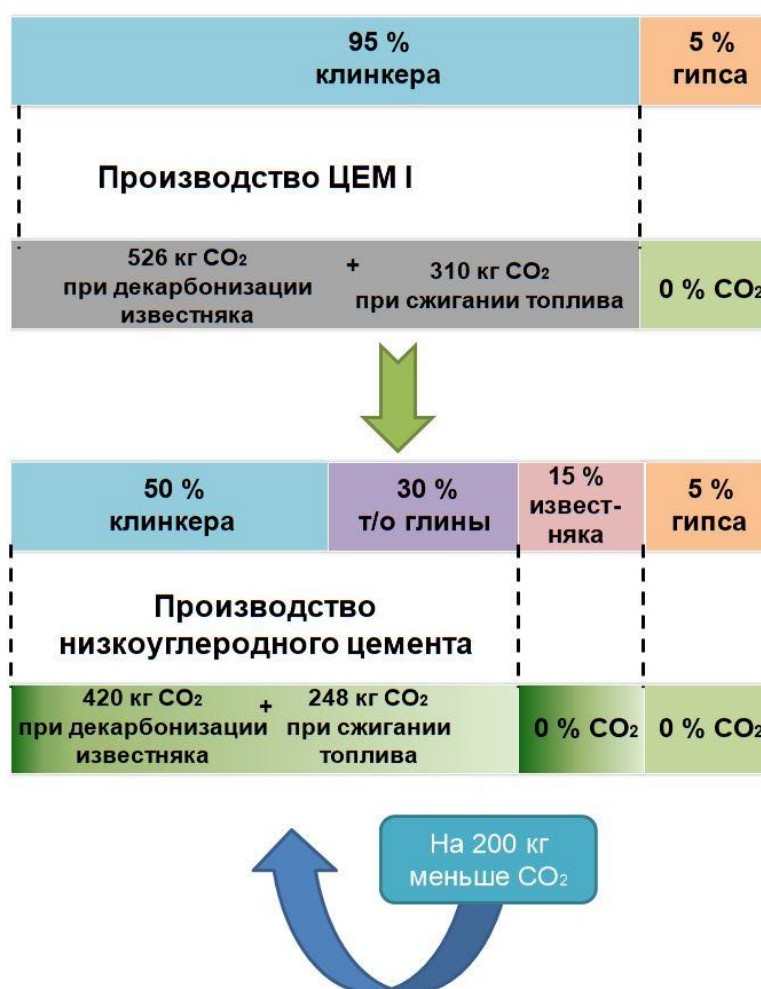


Рисунок 1.4 – Выбросы CO₂ при производстве рядового портландцемента и низкоуглеродного

За счет снижения доли клинкера в составе цемента до 50 % можно уменьшить выбросы CO₂, как минимум, на 20 %, так как требуется меньше топлива для получения клинкера, но все еще требуется топливо для производства

термообработанных глин. Но при кальцинации алюмосиликатов не выделяется углекислый газ, что является их неоспоримым преимуществом перед известняком.

При этом стоит отметить, что кроме природных алюмосиликатов, можно использовать различные дополнительные цементирующие или вяжущие материалы (за рубежом – supplementary cementitious materials, SCMs), которые представляют научный интерес, так как с помощью них можно параллельно утилизировать отходы различных производств [44]. К таким относятся металлургические шлаки, золы, рисовая шелуха и даже морские ракушки [45].

Конечно, для каждой из добавок необходимо подбирать режимы обжига и проводить комплексные исследования свойств цемента с ними, чтобы исключить риск негативных последствий, особенно в поздние сроки твердения.

Одно из таких – увеличение водопотребности смесей на основе таких добавок [46]. За счет чего повышается пористость и дефектность затвердевших цементных образцов. Это можно компенсировать высокой активностью пуццолановых добавок, поэтому следует оценивать и этот параметр. А также не все глины подходят для классической термообработки, так как глины монтмориллонитовой и хлоритовой групп хуже подвергаются дегидроксилированию при высокой температуре обжига, чем каолиновые, в виду своего строения. За счет этого в ряде исследований наблюдается даже ухудшение прочностных свойств и снижение долговечности цементов с такими добавками в условиях низкотемпературного твердения (5 °C) [47]. Но это не является ограничением к применению глин, а лишь расширяет поиск способов их активации.

Продукты гидратации цемента с известняком

Что же касается известняка, то эффективность его применения отдельно от кальцинированных глин является спорной. Ряд ученых считают известняк инертной добавкой, количество которой необходимо строго ограничивать (до 5 %) в цементной смеси [48-49]. Другие же, напротив, утверждают, что роль карбоната кальция при гидратации цемента намного значимее, чем просто в качестве инертного заполнителя [50-51].

Так, еще в 2006 г. Bentz [52] установил, что добавление известняка оказывает разбавляющее, нуклеационное и химическое воздействие на гидратацию цемента.

Разбавление происходит за счет частичной замены цемента на карбонатную составляющую, в результате водоцементное отношение меняется (причем, как в меньшую, так и большую стороны, в зависимости от концентрации добавки). Нуклеационный эффект наблюдается, когда известняк выступает в роли центров нуклеации (зародышеобразования), за счет чего гидратация цемента может ускоряться. А химический эффект проявляется в образовании монокарбоалюмината кальция вместо моносulфоалюмината.

Причем эффект нуклеации можно предсказать и даже контролировать [53], например, показатель зародообразования связан с удельной поверхностью частиц цемента по отношению к известняку (1.13):

$$L_r = \frac{L \cdot S_0 \cdot S_{И}}{C_0 \cdot S_{ПЦ}} \quad (1.13),$$

где: L_r – показатель эффекта зародообразования, L – масса цемента, S_0 – масса известняка, $S_{И}$ – удельная поверхность известняка, $S_{ПЦ}$ – удельная поверхность портландцемента, C_0 – содержание цемента

Так как все значения уравнения известны заранее и могут быть скорректированы, зародообразование можно как увеличивать, так и уменьшать.

Что же касается химического воздействия известняка на цемент, то Lothenbach [54] отмечает, что реакция между двумя фазами начинается не сразу, а лишь через сутки. Что может быть связано с израсходованием фазы исходного сульфата кальция и образовавшаяся фаза этtringита начинает превращаться в фазу AF_m . Также стоит учитывать, что реакционная способность известняка довольно низкая и к 180 сут он прореагирует лишь на 5 % [50]. По этой причине почти во всех низкоуглеродных цементах количество известняка ограничивается 20 %, так как дальнейшее увеличение его концентрации в составе цемента может негативно сказываться на прочностных характеристиках, что будет перекрывать положительное влияние кальцинированных глин, а, значит, синергетического эффекта будет добиться невозможно.

Активный интерес к низкоуглеродным цементам начался с первой публикации Antoni M. в соавторстве с другими учеными в 2012 г. [55], в которой исследовались составы цемента с комплексной добавкой известняка и

метакаолина. Ученые из Швейцарии установили, что комплексная добавка вызывает синергетическую реакцию с гидратными фазами цемента, что приводит к улучшению физико-механических свойств.

Одна из проблем, отмеченная многими зарубежными авторами [56] – повышенное водоцементное отношение цементной смеси с комплексной добавкой, о чем упоминалось ранее. Решить данную проблему можно с помощью использования суперпластификаторов. Поэтому исследование свойств низкоуглеродных цементах с различными пластификаторами и их концентрациями – еще одно обязательное направление.

Кроме того, следует задуматься о разработке новых видов стандартов, которые позволят вывести новый вид продукции на строительный рынок [57]. Для этой цели требуется наличие и серьезной научной базы, и финансирования.

Поэтому исследование низкоуглеродных цементах с различными алюмосиликатами и карбонатными породами является приоритетным направлением во всем мире. Внедрение данной технологии на современные цементные производства позволит приблизить нас к нулевому углеродному следу.

1.3 Химические реакции, протекающие в цементном камне в присутствии кальцинированных глин

Механизм взаимодействия метакаолина и цемента

Как обсуждалось ранее, при термообработке каолинит преобразуется в активный метакаолин, который, в свою очередь реагирует, с фазой портландита. В результате, образуется дополнительное количество гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, за счет чего наблюдается рост прочности цемента. Но все ли так однозначно? Какие реакции протекают совместно с известняком и в чем на самом деле проявляется синергетический эффект? И можно ли расширить сырьевую базу кальцинированных глин, не ограничиваясь только лишь метакаолином?

Если говорить о синергетическом эффекте в присутствии известняка и метакаолина, то здесь ответ однозначный, так как данный вопрос изучается второе десятилетие подряд. Метакаолин реагирует с портландитом, водой и сульфатами с

образованием фаз C-(A)-S-H, этtringита и AF_m-фаз [58-60]¹. При добавлении известняка в цемент, CaCO₃ взаимодействует с C₃A с образованием геми- и монокарбоалюминатных фаз [52, 61]. Кроме того, метакеолин также реагирует с кальцитом и усиливает образование карбоалюминатных фаз [53] (рис. 1.5).

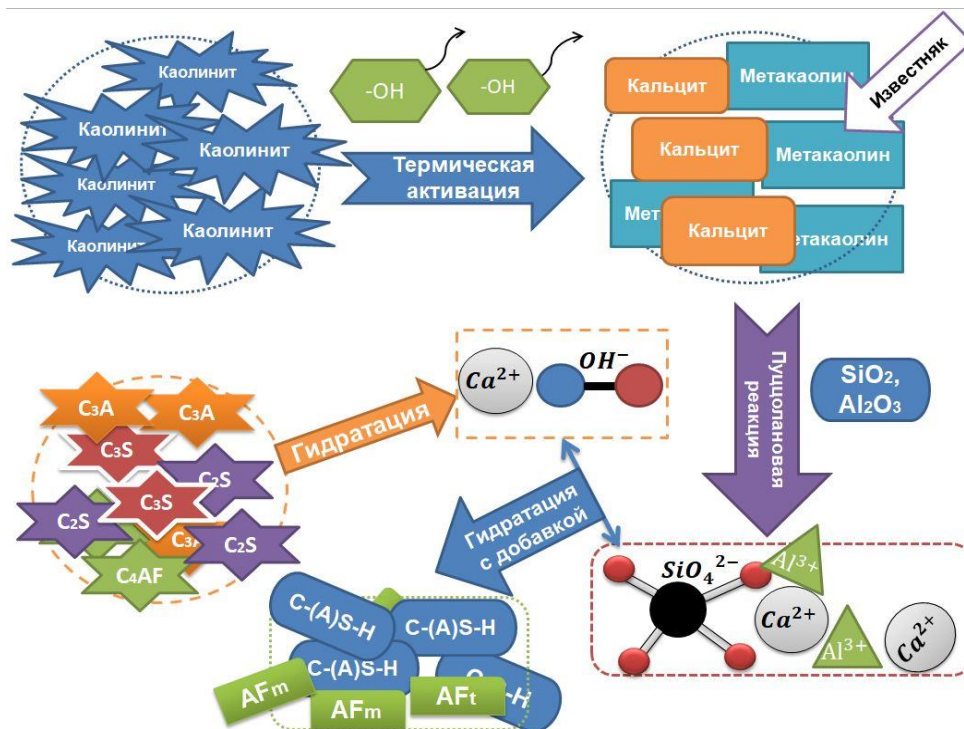


Рисунок 1.5 – Взаимодействие цемента с метакеוליном и известняком

Но чистые каолиновые глины представляют малый интерес для цементной промышленности, как минимум, потому что их стоимость в 3 раза превышает стоимость цемента, что было упомянуто в Главе 1.2. А исследований с иными алюмосиликатами, содержание каолинита в которых минимально или равно нулю, очень мало. Известно лишь, что глины со структурным типом 2:1 (монтмориллонитовые) и 2:1:1 (хлоритовые) фактически не разлагаются до аморфных оксидов алюминия и кремния, как каолинит, а дегидроксилируются с образованием активных центров [62-63], которые хорошо подвергаются щелочной обработке [64], сульфатной активации [42], карбонизации [65]² и т.д.

¹ Korchunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N. Structural features of a cement matrix modified with additives of sedimentary origin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021. № 1083. doi: 10.1088/1757-899X/1083/1/012033

² Sivkov S.P., Korchunov I.V., Potapova E.N., Dmitrieva E.A., Klimenko N.N. Activity Thermodynamics of Compounds in Carbonation-Hydration Hardening Cements // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika), 2023. V. 79, № 9-10. Pp. 371-377. doi: 10.1007/s10717-023-00516-6

Avet F. и Scrivener K. провели ряд исследований, используя глины с разным содержанием каолинита – от 17 до 95 % [66]. Ими установлено, что чем больше каолинита в исходной глине, тем больше оксида алюминия сохраняется в гидратированной среде, что благоприятствует образованию гемикарбоалюминату, а не монокрбоалюминату (рис. 1.6).

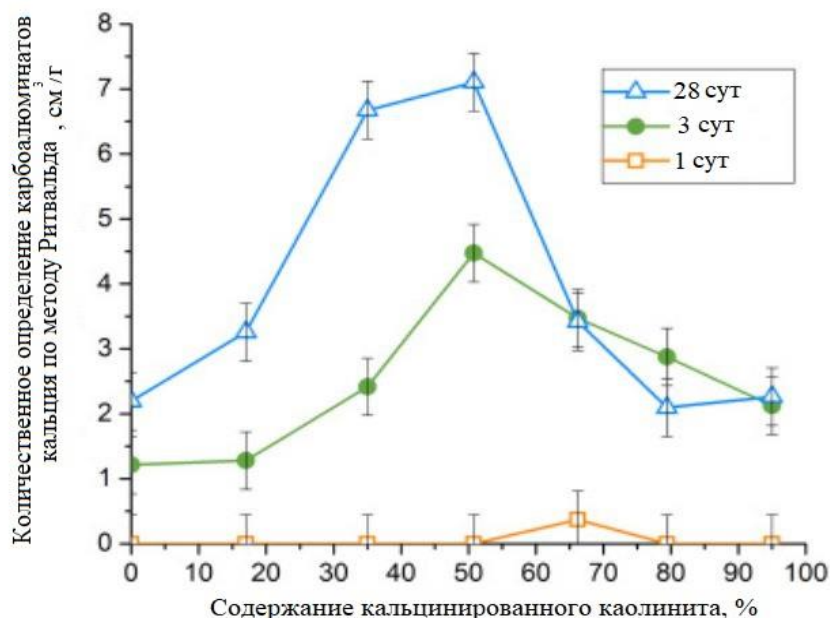


Рисунок 1.6 – Количественное определение по Ритвальду процентного содержания гемикарбоалюмината и монокрбоалюмината на 1,3 и 28 сут твердения в зависимости от содержания кальцинированного каолинита по [66]

Также авторами отмечено, что содержание этtringита не сильно зависит от содержания термообработанного каолинита в глине, поскольку этtringит напрямую связан с начальным содержанием сульфатной фазы. Кроме того установлено, что образуется фаза стратлингита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) – продукта реакции между кремнезёмом и цементом [67]. Также обнаружено, что у цементов с кальцинированными глинами, в которых каолинита более 65 % наблюдается так называемое «перенасыщение», когда порового пространства не хватает для формирования новых фаз после 3 сут твердения, из-за чего наблюдается замедление гидратации. При этом все глины взаимодействуют с гидратными фазами в первые сутки твердения, вне зависимости от содержания каолинита в смеси. Если использовать глины, в которых каолинита менее 65 %, наблюдается рост количества гидратов карбоалюминатов, в то время как, для глин с каолинитом – более 65 % действует правило того же «перенасыщения». В результате чего,

активный метакаолин переходит в фазу C-(A)-S-H. Поэтому уже на этом этапе можно сделать вывод, что любой тип алюмосиликатов может быть пригоден для создания низкоуглеродного цемента, вне зависимости от содержания каолинита в составе.

Виды активации алюмосиликатов

Всего авторами работы, основываясь на различных научных данных, выделено несколько основных механизмов активации алюмосиликатов – как природных глин, так и отходов промышленности:

1. Термическая активация (термообработка) – дегидроксилирование алюмосиликатов при повышенных температурах с образованием активных оксидов алюминия и кремния [29, 68];

2. Механическая активация (измельчение) – помол позволяет повысить активность алюмосиликатов в несколько раз [69-70];

3. Щелочная активация (термоактивация) – дегидроксилирование алюмосиликатов в присутствии щелочного агента, механизм подобен геополимеризации [43, 64];

4. Пилларирование – дегидроксилирование алюмосиликатов в присутствии одноименных растворов, например, сульфата алюминия, что позволяет расширить межслоевое пространство глины [68].

Термическая активация глин

Установлено, что термообработке подвергаются абсолютно все алюмосиликаты [71]³, но активные центры образуются не у всех глин. Так, например, каолиновые глины достигают своей максимальной активности при обработке в диапазоне температур от 550 до 700 °C [72]. Пуццолановая активность, определенная в течение 30 сут, при этом может достигать 700 мг/г добавки. Это связано со структурой каолиновой глины, которая относится к типу 1:1 – большое количество гидроксильных групп и их расположение внутри сетки приводит к росту неупорядоченности структуры при термообработке [4]. Дегидроксилирование происходит достаточно быстро, связанной воды

³ Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Влияние термообработанных алюмосиликатов на свойства портландцемента // Успехи в химии и химической технологии, 2020. Т. 34, № 5. С. 27-29.

практически не остается и каолинит свободно переходит в метакаолин, резко повышая активность глины.

Структура же глин типа 2:1 и 2:1:1 отличается от каолинитовой. В первую очередь, они содержат большее количество связанной воды – около 20 %, в то время как, каолинит содержит лишь до 6 % [73]. Это затрудняет процесс термообработки, так как в результате кальцинации слои монтмориллонитовой (хлоритовой) глины сближаются, резко снижая активность и ее потенциал [74]. Также авторы отмечают, что в результате дегидроксилирования каолинит формируется в виде псевдогексагональных частичек, а монтмориллонит – в виде гладких сферических, с более низкой удельной поверхности.

Кроме того, слои глин типа 2:1 и 2:1:1 связаны слабыми кислородными мостиками и содержат много активных участков и обменных катионов, которые позволяют проникать молекулам воды или катионам, таким как Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} [75]. Также данные виды алюмосиликатов склонны к изоморфному замещению, что создает отрицательный заряд, который уравнивается положительно заряженными катионами. Поэтому глины типа 2:1 и 2:1:1 обладают сильной адсорбционной и катионообменной способностями, что совсем не характерно для глин типа 1:1 [76].

Вдобавок растворимость данных алюмосиликатов в щелочной среде цемента разная за счет их структурных особенностей. Ученые Garg и Skibsted [77] объясняют, что высокая растворимость каолинита связана с меньшим количеством связанных OH^- групп в структуре, чем у монтмориллонита. Кроме того, у монтмориллонита двойной тетраэдрический слой, который как бы защищает слой Al с обеих сторон, значительно подавляя их гидролиз [78].

Более низкая реакционная способность монтмориллонитовой и хлоритовой глин также может быть объяснена образованием пассивирующего слоя с координационными участками Al^{VI} во время их термообработки, который отсутствует у каолинита [79].

Щелочная активация и механоактивация глин

В связи с этим, для глин типа 2:1 и 2:1:1 следует подбирать иные способы термоактивации, например, щелочная активация, подобная геополимеризации [80].

Монтмориллонит и хлорит обладают сильной адсорбцией, а также в ряде исследований отмечен их потенциал в качестве щелочеактивированных добавок к цементу, по сравнению с каолинитом [81-82]. При этом известно, что термоактивированный щелочью каолинит способен образовывать фазы гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) [81, 83]. Особо активно это реакция протекает при синергии двух механизмов – механической активации и химической. После термоактивации щелочью и последующим тонким измельчением материал может обладать более высокой реакционной способностью, так как механохимическая активация приводит к изменению структуры и состава вещества, тогда как, только механическая активация не позволяет этого сделать [84].

В частности, для монтмориллонитовой глины предпочтителен метод именно механохимической активации, что позволяет достичь даже более высоких значений пуццолановой активности, чем для термообработанной каолинитовой глины [85].

В подтверждении данной теории, авторы [86] обработали монтмориллонитовую глину щелочью и кальцинировали. В первом случае – на этом завершили процесс активации (химическая активация), а во втором – измельчили после термоактивации, то есть применили механизм механохимической активации (рис. 1.7).

Общая картина, полученная с помощью электронного микроскопа, представлена в виде серого цвета. Чтобы лучше различать фазы образца, на изображение с помощью метода обратно-рассеянных электронов (BSE) каждый уровень серого заменяется выбранным цветом, с помощью цветовой таблицы соответствия [87]. В данном случае – желтый для кремния и темно-рыжий для алюминия.

В качестве активаторов использовали щелочные растворы NaOH и Ca(OH)_2 . С помощью BSE-метода установлено, что в образцах, полученных механохимической и химической активацией в присутствии гидроксида натрия наблюдается большее скопление частиц, богатых кремнием, чем в образцах,

обработанных гидроксидом кальция. С ростом количества частиц кремния также отмечен дефицит образования частиц алюминия.

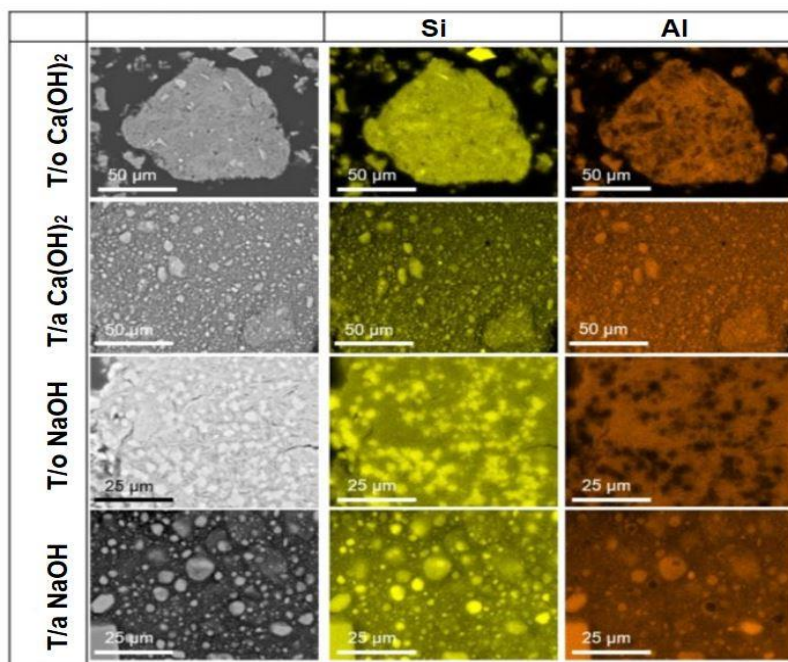


Рисунок 1.7 – Электронные изображения, полученные методом обратного рассеяния, кальцинированной монтмориллонитовой глины, полученной: т/а – механохимической активацией, т/о – химической активацией по [86]

Кроме того, у образцов монтмориллонитовой глины в зависимости от способа обработки наблюдаются изменения цвета (рис. 1.8).

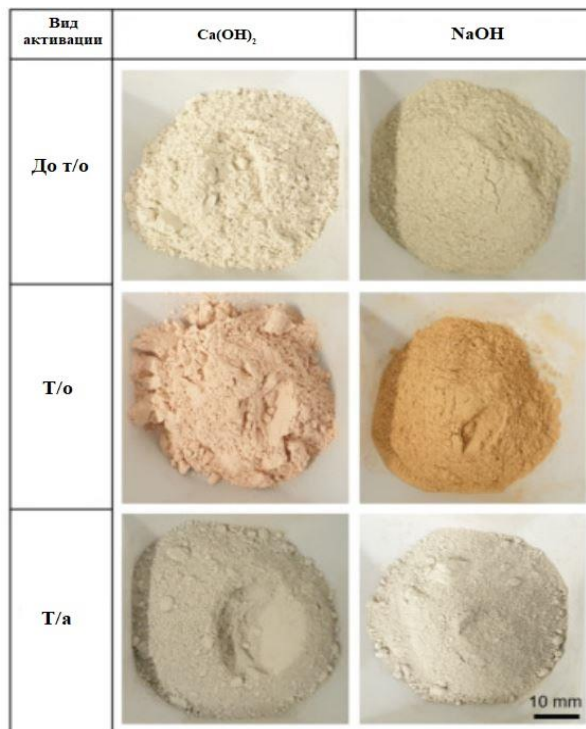


Рисунок 1.8 – Изменение цвета монтмориллонитовой глины в зависимости от способа активации по [87]

После термообработки в присутствии раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ монтмориллонитовая глина приобрела розовый оттенок, а после термообработки в присутствии раствора NaOH – оранжевый (рис. 1.8 – т/о). Изменение цвета в глинах обычно связано с минералами на основе железа – гематита, магнетита. Однако, в отличие от каолинита, минералы монтмориллонита содержат структурное железо, которое может присутствовать в виде замещений Fe^{2+} или Fe^{3+} в октаэдрическом слое и замещений Fe^{3+} в тетраэдрическом слое [83].

Нагревание монтмориллонита выше температуры их дегидроксилирования может привести к образованию чрезвычайно мелких частиц гематита, что и приведет к усилению красноты [88].

Механохимически активированные глины (вне зависимости от щелочного агента) имеют слегка серый оттенок (рис. 1.8 – т/а), что может быть связано с окислением железа и его переходом из структуры Fe^{2+} в Fe^{3+} в процессе измельчения (механической активации) [89]. Причем изменение цвета глины до серого, с точки зрения маркетинга, даже выгодно. Поскольку визуально приближает добавку к рядовому цементу по внешним признакам, красный же оттенок будет менять цвет готового изделия.

Кроме того, механохимическая активация позволяет сдерживать молекулы воды после дегидроксилирования внутри системы, так как механохимическая активация происходит в закрытой системе – пары воды не могут выйти из герметичного измельчительного сосуда (рис. 1.9).

Механоактивация позволяет сохранить пары H_2O внутри системы, а, значит, улучшают их обрабатываемость и смешиваемость с цементом [90]. При этом сама вода не способствует реактивности глины, поэтому механохимические активированные глины обычно не обладают более высокой пуццолановой активностью по сравнению с термообработанными, поскольку они содержат меньшую массовую долю реактивных алюмосиликатов.

Таким образом, активированные глины типа 2:1, содержат следующие структурные элементы: безводный монтмориллонит (алюмосиликатные каркас, исключая гидроксильные группы); поверхностно-адсорбированная влага (молекулы воды, адсорбированные на поверхности монтмориллонита);

структурная влага (гидроксильные группы в монтмориллоните) и ассоциированные минералы. Причем для каждой глины массовая доля четырех составляющих будет разной, чтобы также будет влиять на их активность.

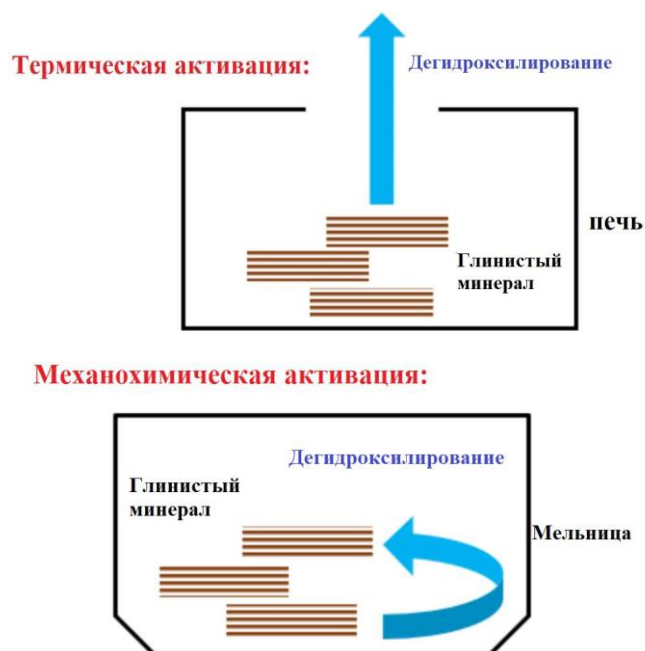


Рисунок 1.9 – Влияние способа активация на выделение свободной жидкости из глины после дегидроксилирования

Пилларирование

Наиболее специфичным и малоизученным способом обработки глин является процесс пилларирования – метод модификации, позволяющий направлено регулировать пористость и химический состав [91].

Процесс состоит из двух стадий: ионного обмена и термической обработки [92]. Ионный обмен позволяет образоваться крупным полиядерным гидроксокатионам внутри глины, которая предварительно помещается в пилларирующий раствор, в качестве которого может выступать раствор сульфата алюминия. А термическая обработка преобразует полиядерные гидроксокатионы в металлооксидные кластеры, прочно связанные с алюмосиликатными слоями внутри глины кислородными мостиками [68, 93]. За счет чего межслоевое пространство глин значительно увеличивается. При этом не все глины подходят для такой обработки, а лишь алюмосиликаты типа 2:1 и 2:1:1.

Механизм пилларирования монтмориллонитовых глин можно представить следующим образом (рис. 1.10).

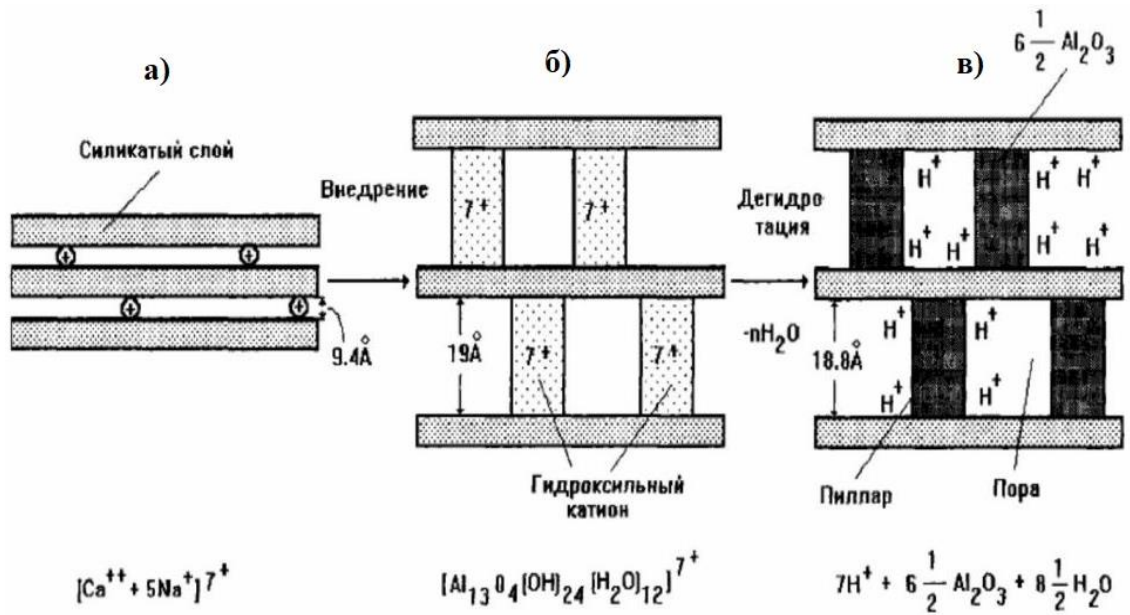


Рисунок 1.10 – Пилларирование монтмориллонитовых глин: а – слоистая структура исходной глины, б – раздвижение слоев глины за счет внедрения гидроксильного катиона алюминия, в – образование кластеров между слоями глины по [93]

В результате пилларирования глины расстояние между алюмосиликатными слоями увеличивается, достигая 20 Å, в то время как, у термообработанной глины это расстояние достигает лишь 9-11 Å [93]. Это связано со «смыканием» алюмосиликатных слоев при повышенных температурах, что резко понижает активность глины. Поэтому термообработанные слоистые глины типа 2:1 и 2:1:1 по своей пуццолановой активности всегда проигрывают каолиновым глинам типа 1:1. Пилларирование позволяет повысить активность таких глин в 2-3 раза, превысив активность даже метакаолина [44].

Важную роль в данном процессе играет пилларирующий раствор, которым перед обжигом активизируется глина. Формировать полиядерные гидроксокомплексы способны ионы переходных металлов, заряд которых больше или равен двум. После термообработки комплексные катионы переходят в оксиды металлов, которые и выполняют роль опор в межслоевом пространстве глин, при этом формируется устойчивая двухмерная микропористая структура [83, 93].

Сами столбики или пиллары в межслоевом пространстве представляют собой цилиндры, диаметром 11 Å. При этом удельная поверхность таких глин увеличивается до 400-500 м²/г, что по сравнению с исходными глинами, удельная поверхность которых – 50-100 м²/г, больше в 5 раз.

Стоит отметить, что пилларированные глины изучаются, в основном, с точки зрения каталитических процессов [94-95]. При этом их применение в качестве активной минеральной добавки практически не изучено, поэтому представляет особый интерес, о чем более подробно автором рассмотрено в Главе 5.

1.4 Выводы

1. В результате производства портландцементного клинкера выделяется колоссальное количество углекислого газа, а именно 836 кг CO_2 /1 т клинкера. Из которых, около 526 кг CO_2 высвобождается в результате декарбонизации природного известняка – основного компонента сырьевой смеси. Остальные 310 кг CO_2 образуются в результате сжигания топлива. Напрямую, изменив состав сырьевой смеси, уменьшить количество выбросов довольно затруднительно, так как, меняя модульные характеристики цемента, например, уменьшая коэффициент насыщения, ухудшается качество готовой продукции. Поэтому следует разрабатывать иные способы снижения выбросов углекислого газа, без потери прочности цемента.

2. По всему миру разрабатываются эффективные меры по снижению выбросов углекислого газа, который формирует парниковый эффект. По расчетам Европейской цементной ассоциации, можно снизить выбросы CO_2 при производстве цемента, в том числе, за счет снижения клинкер-фактора цемента. А при внедрении разработок низкоуглеродных цементов на современные цементные производства, к 2050 г. можно и вовсе достичь нулевых выбросов в атмосферу.

3. Внедрение новых зеленых технологий на цементные производства уже позволило достичь определенных успехов. Предприятия начали использовать альтернативные виды топлива и расширять перечень видов продукции, все чаще используя отходы промышленности, для производства цемента со шлаком, например. Но это все еще не решает глобальной экологической проблемы, а лишь приближает нас к принятию определенных мер в этом направлении. На строительном рынке по-прежнему преобладают виды цементов с минимальным содержанием вспомогательных компонентов, такие как ЦЕМ 0 (100 % клинкер) и ЦЕМ I (95 % – клинкер, 5 % – вспомогательные компоненты). Это связано с

запросом основного потребителя цемента – производители железобетонных изделий. Поэтому необходимо не только разрабатывать новые подходы по созданию низкоуглеродных цементов с пониженным клинкер-фактором, но и разрабатывать нормативную документацию, которая позволит осуществлять выпуск сертифицированного серийного вида продукции.

4. Термообработанные глины – перспективные добавки, которые способны снизить клинкер-фактор в комплексе с карбонатной составляющей до 50 %. Производство данного вида добавок может осуществить любой производитель цемента, так как данная технология не требует дополнительных затрат и существенных изменений в технологической линии. Все низкоуглеродные технологии направлены на потребности производителей – качественное сырье, минимальные затраты на производство и получение высококачественного продукта. Проблема заключается лишь в подборе оптимальных условий обжига для конкретного вида глин. Каждый тип алюмосиликатов обладает уникальными свойствами, которые изменяются даже в пределах одного карьера. Так, например, классическая термообработка для каолиновых глин позволяет достичь высокой пуццолановой активности за счет образования метакеолина, при этом, другие глины, например, монтмориллонитовые, такой активностью не обладают. Это связано с их разным механизмом термоактивации и взаимодействия с цементными гидратными фазами.

5. За счет применения комплексных добавок на основе природного известняка и кальцинированной глины можно получить прочный и долговечный материал. Синергетический эффект от действия такой добавки достигается за счет образования дополнительного количества гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, этtringита, AF_m -фаз и стратлингита. Кроме того, известняк, взаимодействия с трехкальциевым алюминатом, образует геми- и монокарбоалюминатные фазы. Данный процесс усиливают кальцинированные глины, что подтверждено множеством исследований.

6. Природный известняк, долгое время считавшийся инертным материалом, все-таки оказывает воздействие на гидратацию цемента – разбавляющее (снижение водоцементного отношения), нуклеационное (образование зародышей, за счет чего

гидратация цемента ускоряется) и химическое (образование монокарбоалюмината кальция). Все три типа воздействия можно заранее просчитать и контролировать, что позволит достичь максимальной прочности и коррозионной стойкости цемента.

7. Для каждого типа глин необходимо подбирать свой вид активации. Основных типов активации четыре: термообработка, механоактивация, термоактивация и пилларирование. 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.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы исследования

В работе использовали портландцемент (далее – ПЦ) ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108-2020 производства Филиал ООО «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровский (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Минералогический состав цемента

	Содержание, %			
ПЦ	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
	66,8	11,5	8,3	12,5

В качестве активных минеральных добавок использовали различные алюмосиликаты, как природного, так и техногенного происхождения. Изучены 11 глин (далее – Гл), суглинки (далее – СГ) и цеолиты (далее – Ц) разного структурного типа (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Химический состав алюмосиликатных компонентов

№	Алюмосиликат	Содержание оксидов, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂
1	Гл 1	64,29	14,62	6,18	2,49	1,12	0,11	2,77	-
2	Гл 2	57,79	13,50	5,42	6,32	1,93	-	2,33	-
3	Гл 3	65,76	14,32	5,44	2,29	1,68	0,56	0,17	-
4	Гл 4	56,69	16,83	5,63	4,26	1,79	2,37	0,48	-
5	Гл 5	40,56	13,01	5,59	10,18	1,58	4,27	0,61	-
6	Гл 6	60,59	17,89	7,53	1,08	1,73	-	2,30	-
7	Гл 7	71,20	10,86	4,30	4,01	1,43	0,18	0,65	-
8	Гл 8	42,28	13,25	7,40	12,72	3,22	1,00	2,27	0,66
9	Гл 9	68,58	13,03	6,32	1,00	1,95	-	2,59	-
10	Гл 10	42,85	15,66	7,18	12,75	1,81	4,65	2,57	0,74
11	Гл 11	65,41	24,48	0,66	-	-	0,05	-	-
12	СГ	72,26	12,13	4,84	1,92	1,80	0,18	2,87	-
13	Ц	68,31	12,06	0,86	2,88	1,03	-	2,67	-

Из техногенных алюмосиликатных добавок были выбраны осадок сточных вод (далее – ОСВ) (табл. 2.3) и различные виды рисовой шелухи (далее – РШ).

Таблица 2.2 – Химический состав ОСВ

Наименование добавки	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
ОСВ	49,7	15,68	5,88	12,8	1,28	1,28	10,8	1,61	0,97

В исходном виде рисовая шелуха содержит значительное количество как аморфного, так и кристаллического кремнезема – около 90 %. Помимо РШ исследованы структура и свойства золы рисовой шелухи (далее – ЗРШ), полученной обжигом в муфельной печи при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и золы рисовой шелухи, полученной пиролизом (далее – ПЗРШ) в условиях дефицита кислорода.

В качестве эталонного образца исследовали активность и свойства цемента с термообработанным каолинитом – промышленным метакаолином (далее – М) ВМК-45 производства ООО «Синерго». Химический состав представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Химический состав метакаолина

Алюмосиликат	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂
М	56,09	40,5	0,9	0,5	0,7	0,15	0,16	-

Для получения термоактивированных глин использовали щелочные агенты в виде 1М растворов гидроксида натрия (NaOH) и гидроксида калия (KOH). А для интеркалирования глин применяли пилларирующий раствор в виде 0,25М раствора сульфата алюминия Al₂(SO₄)₃.

Для создания композиционного цемента использовали карбонатные добавки в виде природного известняка (далее – И), доломита (далее – Д) и мергеля (далее – Мер). Известняк состоит на 96-98 % из кальцита (CaCO₃), а химический состав доломита и мергеля более разнообразный и представлен в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Химический состав природных доломита и мергеля

Добавка	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП
Доломит	1,29	0,35	0,18	34,16	17,62	0,13	0,05	46,22
Мергель	21,33	2,26	0,96	41,14	1,08	0,07	0,44	32,79

В качестве водоредуцирующей добавки применяли гиперпластификатор на поликарбоксилатной основе MasterGlenium ACE 430, содержание которой в составе низкоуглеродного цемента составляло 0,1 %.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение пуццолановой активности алюмосиликатов

Пуццолановую активность алюмосиликатов определяли двумя способами: классическим [96] и ускоренным согласно ГОСТ Р 56593-2015 [97]. Оба метода основаны на способности термообработанных глин поглощать известь из насыщенного известкового раствора. Согласно классической методике измерения поглощенного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландита) из раствора необходимо проводить каждые 2 суток в течение 30 дней. После чего рассчитывается суммарное количество поглощенного портландита из раствора. А по ускоренной методике – насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с добавкой термообработанной глины нагревают при $T = 85-90^\circ\text{C}$ в течение 8 ч, после чего раствор остужают и титруют.

И в том, и в другом случае, количество поглощенного CaO из насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ определяется методом титрования раствором HCl в присутствии метилоранжевого индикатора до изменения окраски раствора до цвета чайной розы.

2.2.2 Определение фазового состава алюмосиликатов

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Качественный анализ алюмосиликатов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, а также с помощью рентгеновского дифрактометра DX-2700BH (Китай) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Количественный рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D2 Phaser (Германия), минимальный шаг сканирования которого составляет $0,01^\circ$, который позволил установить минералогический состав материалов, а также на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Германия), что позволило проанализировать химический состав вещества, включая содержание хлор-иона.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)

Для измерения интенсивности рентгеноспектральных линий химических элементов использовали спектрометр Spectrtoscan MAK-S-G в ЦПК РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Качественное определение состава различных алюмосиликатов выполняли с помощью ИК-Фурье спектрометра с приставкой НПВО и дополнительным оборудованием Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) на базе ЦПК РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Дифференциально-термический анализ проводили с помощью автоматического дериватографа Q-1500D MOM, где образцы нагревали до 1020 °С со скоростью 10 градусов в минуту.

2.2.3 Физико-механические свойства портландцемента

Определение нормальной плотности и сроков схватывания цементного теста

Нормальную плотность и сроки схватывания цемента определяли как на лабораторных образцах, размером 10×10×30 мм по [98], так и на стандартных, размером 40×40×160 мм по ГОСТ 30744-2001 [99].

Определение прочности на сжатие и изгиб

Прочность цемента оценивали, как на лабораторных образцах, так и на стандартных. Прочность на сжатие определяли на гидравлическом прессе ПРГ-1-50 и на гидравлическом прессе типа П-50, на изгиб – на разрывной машине Р-05 Ивановского ПО «Точмаш».

Для каждого метода использовали как минимум три образца цементного камня, после чего проводилась статистическая обработка экспериментальных данных.

Определение плотности, пористости и водопоглощения

Определение истинной плотности цементных образцов выполняли пикнометрическим методом по [100], для чего, образцы после предварительного высушивания растирали в ступке до прохождения через сито № 008.

Пикнометры и образцы взвешивают на технических весах, затем заливают керосин, так, чтобы он полностью покрывал цементных порошок и на 1/3 объема не доходил до горлышка пикнометра. После чего пикнометры присоединяли к

струйному вакуум-насосу на 60 мин и затем вновь взвешивают образцы. Определение истинной плотности (ρ) проводили по формуле согласно [100].

Кроме того, исследование плотности проводили с помощью Автоматического гелиевого пикнометра Асси Рус 1340 в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, погрешность измерения которого составляет 0,00001 г/см³.

Для определения пористости предварительно исследовали объемную массу образцов (ρ_0), для чего необходимо произвести геометрические замеры цементного камня – длину, высоту, ширину и измерить массу. Отношение массы к произведению длины, высоты и ширины является объемной массой образца.

Общую пористость ($P_{\text{общ}}$) рассчитывали по формуле 2.1:

$$P_{\text{общ}} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Водопоглощение – отношение разности масс насыщенного керосином цементного камня и высушенного к массе высушенного образца, выраженное в процентах определяли по [100].

Определение морозостойкости цемента

Морозостойкость цементного камня определяли согласно ГОСТ 10060-2012 [100] по ускоренному методу. Образцы (основные и контрольные) насыщали в 5 %-ном растворе NaCl, после чего контрольные образцы испытывали на сжатие, а основные испытывали на замораживание и оттаивание. После проведения всех необходимых испытаний согласно [100] рассчитывалось изменение массы образцов, максимально допустимое уменьшение которых не должно превышать 2 %.

Определение удельной поверхности

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) определяли с помощью метода воздухопроницаемости при помощи прибора Блейна модели 1.0209 с ручным управлением (производитель Testing, Германия), а также методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе ASAP 2020MP (Micromeritics Instrument Corp., США) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.2.4 Исследование структуры веществ методом сканирующей-электронной микроскопии

Структуру исходных и термообработанных алюмосиликатов, а также цементного камня с добавками исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6510LV (JEOL, Япония) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.2.5 Методы определения химической коррозии цемента

Сульфатная коррозия цементного камня

За основу по определению сульфатной коррозии цементных образцов был выбран ГОСТ Р 56687-2015 [101] для бетонных конструкций. Основные образцы погружали в 5-% раствор сульфата натрия (Na_2SO_4), а контрольные хранили в дистиллированной воде. Продолжительность испытаний составляла до 12 мес, после чего образцы извлекали из растворов, изучали на наличие трещин, сколов и видимых разрушений, а затем измеряли их прочность на сжатие. Также рассчитывали коэффициент сульфатостойкости (K_c) по отношению прочности образца, хранившегося в агрессивном растворе, к отношению к прочности образца, хранившегося в воде.

Щелочная коррозия цементного камня

Степень взаимодействия реакционноспособного кремния в составе термообработанных алюмосиликатов с цементом оценивалась путем оценки деформации образцов (их расширения) методом RILEM AAR-2 по [102]. Согласно данной методике стандартные образцы цементного камня погружаются в горячий (80 °C) 1М раствор NaOH, после чего проводят замеры деформационного расширения. Затем полученные данные сравнивают с контрольными образцами, а все изменения выражают в процентах.

2.2.6 Тепловыделение цемента

Определение тепловыделения цементных образцов проводили с помощью изотермического калориметра TAM Air при водоцементном отношении равном 0,5 в течение 7 и 28 сут. Проведение эксперимента и обработку экспериментальных данных, получаемых на калориметре, осуществляли с помощью программного обеспечения TAM Assistant.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПУЩОЛАНОВЫХ ДОБАВОК ПУТЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ РАЗЛИЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Известно, что самым популярным строительным материалом является портландцемент (ПЦ). За 2024 г. выпущено 65 млн т цемента, из которых 64,8 % – составляет производство цемента без минеральных добавок [103-104]. Это означает, что 27,6 млн т производится без использования дополнительных компонентов и содержат в своем составе 95-100 % портландцементного клинкера.

Экологическая проблема данного вопроса подробно освещена в аналитическом обзоре, но, тем не менее, следует отметить, что при производстве 1 т клинкера выделяется 836 кг углекислого газа, а, значит, за 2024 г. согласно статистическим данным [103] выделилось около 54,3 млн т CO₂. Кроме экологической составляющей (снижения клинкер-фактора), следует учитывать темпы роста строительной индустрии. Каждый день возникает потребность в создании новых видов продукции, которые смогут улучшить технические характеристики объектов недвижимости, снизить эксплуатационные расходы и повысить экономическую эффективность [105]. Также разработанные материалы могут обладать новыми свойствами, такими как длительная устойчивость к агрессивным средам, влагостойкость, морозостойкость, долговечность и прочее. Для создания новых строительных материалов, в том числе, новых видов цементов с улучшенными свойствами, необходимо пересматривать способы производства, сырьевую базу и изучать свойства добавок.

«Важной мерой, которая позволит в короткие сроки добиться повышения производительности существующих предприятий цементной индустрии, является стимулирование производства добавочных цементов», – генеральный директор ООО «Цементум Центр», Гончаров Максим [106].

Применение альтернативных видов сырья и минеральных добавок – основной путь развития цементной промышленности не только в России, но и в мире. Помимо увеличения производительности существующих промышленных мощностей, данный подход будет способствовать декарбонизации индустрии и снижению ее влияния на климат.

В настоящее время общестроительные цементы производят по ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия». Согласно нормативному документу общестроительные цементы подразделяют на шесть типов [24], один из которых – портландцемент с минеральными добавками. В качестве добавок принято использовать шлак, микрокремнезем, пуццолану, глиежи, золу-уноса, обожженный сланец, белитовый шлак, известняк. Особый интерес представляют активные минеральные добавки, к которым относятся пуццоланы – материал силикатного или алюмосиликатного происхождения, при нормальной температуре реагирует с раствором гидроксида кальция, образуя гидросиликаты и гидроалюминаты кальция [106].

Требования к активным минеральным добавкам прописаны в ГОСТ Р 56196-2014 «Добавки активным минеральные для цементов. Общие технические условия» [107]. В настоящее время из пуццолановых добавок частично используются метакраин, опока и трепел, хотя сырьевая база алюмосиликатных материалов намного шире и разнообразнее. С помощью различных активных минеральных добавок можно создать сложнейшие гидротехнические сооружения, способные противостоять развитию сульфатной агрессии и иным видам коррозии [108].

Производство цемента начинается с карьера, то есть с добычи сырья. Известно, что для производства портландцементного клинкера используются такие исходные материалы, как известняк, глина и пиритные огарки [109]. Поэтому в непосредственной близости от завода всегда есть карьер с природными алюмосиликатами, которые и могут стать пуццолановой добавкой. Производство пуццолановых добавок на цементном предприятии не только выгодно с экономической точки зрения, но и позволит решить ряд экологических проблем, о которых говорилось ранее. Сложность заключается лишь в правильной пробоподготовке алюмосиликатов, ведь сырьевая база разнообразна и каждый карьер уникален. Поэтому, прежде чем приступить к обжигу глины для получения пуццолановой добавки, необходимо исследовать их структуру, активность и

подобрать точные режимы термообработки, которые будут влиять на эффективность получаемой добавки [110]⁴.

3.1 Изменение активности алюмосиликатов в зависимости от их структуры и состава

Чаще всего алюмосиликатные карьеры богаты такими минералами, как монтмориллонит, иллит, хлорит, мусковит, реже – каолинит. Поэтому в работе рассмотрены 13 природных алюмосиликатов с разных месторождений и, соответственно, с разным химико-минералогическим составом (табл. 2.2).

Исследовав химический состав алюмосиликатов, установлено, что суглинки (СГ) и цеолиты (Ц) отличаются максимальным содержанием оксидов кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3). В глинах (Гл) содержание SiO_2 варьируется от 42 % до 71 %, а Al_2O_3 от 10 % до 24 %.

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) исследован минералогический состав алюмосиликатов. Так, в Гл 1 преобладает минерал бейделит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54,9 %), в Гл 2 – монтмориллонит $(\text{Al}_2, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (58,9 %), в Гл 3 – галлуазит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (61,0 %), в Гл 4 – монтмориллонит (51,4 %), в Гл 5 – иллит $\text{KAl}_2[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (41,3 %), в Гл 6 – монтмориллонит (57,8 %), в Гл 7 – хлорит (49,2 %), в Гл 8 – иллит (53,0 %), в Гл 9 – иллит (57,7 %), в Гл 10 – каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (37,6 %), в Гл 11 – каолинит (91,5 %), в СГ – монтмориллонит (60,0 %), в Ц – иллит (63,4 %).

Далее все алюмосиликаты исследованы с помощью дифференциально-термического анализа. Установлено, что для глин каолининовой группы (Гл 3, Гл 10, Гл 11) оптимальная температура обжига для получения максимальной активности от 550 до 650 °С, для монтмориллонитовой группы (Гл 1, Гл 2, Гл 4, Гл 6, СГ) – от 600 до 650 °С, для иллит-хоритовой группы (Гл 5, Гл 7, Гл 8, Гл 9, Ц) – от 650 до 700 °С. При этом на активность алюмосиликатов оказывают влияние

⁴ Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Исследование состава и структуры глин // XX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2019. С. 458-459.

время обжига и скорость охлаждения [111]⁵, поэтому на каждом этапе исследования глин необходимо оценивать данный показатель.

На рис. 3.1 представлена активность глин при разных температурах обжига. Полученные данные показывают, что оптимальная температура обжига ($T_{\text{опт}}$, то есть та температура, при которой возможно достичь максимальной активности алюмосиликата), отличается для каждого вида глин в зависимости от состава.

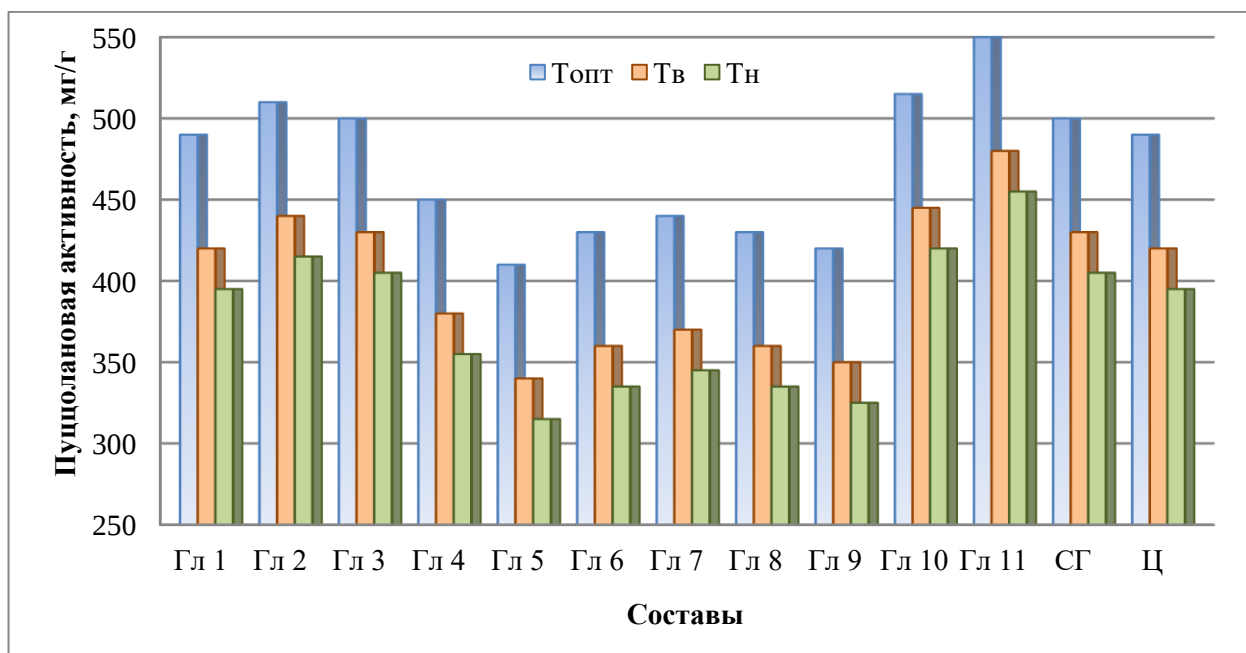


Рисунок 3.1 – Влияние температуры обжига на активность алюмосиликатов: $T_{\text{опт}}$ – оптимальная температура обжига, при которой активность достигает максимума при заданных условиях; $T_{\text{в}}$ – температура выше заданной; $T_{\text{н}}$ – температура ниже заданной.

Для Гл 1 оптимальная температура 650 °С (активность составляет 490 мг/г добавки), а повышение ($T_{\text{в}}$) или понижение ($T_{\text{н}}$) данной температуры на 50 °С существенно снижает активность пуццолановых добавок. Так, при повышении температуры обжига до 700 °С активность термообработанной Гл 1 снижается с 490 до 420 мг/г добавки, а при понижении температуры обжига до 600 °С снижается с 490 до 395 мг/г добавки. Похожая тенденция наблюдается и для остальных образцов: для монтмориллонитовой группы (монт) оптимальная температура обжига составляет 650 °С и активность колеблется от 430 мг/г до 510 мг/г в зависимости от состава исходной добавки; для иллитовой (иллит) и хлоритовой

⁵ Смольская Е.А., Слугина В.А., Потапова Е.Н. Влияние режимов термообработки глин на их активность // Успехи в химии и химической технологии, 2024. Т. 38 (№ 2). С. 67-70.

групп (хлорит) – 700 °С, активность изменяется от 410 до 490 мг/г; для каолиновой (каол) – 600 °С, активность изменяется от 500 до 550 мг/г согласно табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Изменение пуццолановой активности алюмосиликатов в зависимости от температуры обжига (время обжига 60 мин)

Обозначение	Группа	$T_{\text{опт}}, ^\circ\text{C}$	Пуццолановая активность, мг/г	$T_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$	Пуццолановая активность, мг/г	$T_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$	Пуццолановая активность, мг/г
Гл 1	монт	650	490	700	420	600	395
Гл 2	монт	650	510	700	440	600	415
Гл 3	каол	600	500	650	430	550	405
Гл 4	монт	650	450	700	380	600	355
Гл 5	иллит	700	410	750	340	650	315
Гл 6	монт	650	430	700	360	600	335
Гл 7	хлорит	700	440	750	370	650	345
Гл 8	иллит	700	430	750	360	650	335
Гл 9	иллит	700	420	750	350	650	325
Гл 10	каол	600	515	650	445	550	420
Гл 11	каол	600	550	650	480	550	455
СГ	монт	650	500	700	430	600	405
Ц	иллит	700	490	750	420	650	395

Так как все представленные алюмосиликаты являются смешаннослойными, то их деление на группы достаточно условно и обуславливается лишь преобладанием (по количеству) одного из минералов над другими. При этом следует отметить, что температура обжига иллитовых и хлоритовых глин выше, чем для монтмориллонитовых глин, а самая низкая температура обжига у каолиновых глин. Это отмечается и другими авторами [112-114]. Изменение температуры обжига разных групп глин можно представить следующим образом: $T_{\text{каол}} < T_{\text{монт}} < T_{\text{хлорит-иллит}}$. А вот оптимальная температура обжига может изменяться в зависимости от месторождения сырья и примесных минералов.

На температуру фазовых преобразований напрямую влияет содержание щелочных оксидов (R_2O), которые уменьшают температуру начала спекания образца [115], аналогично влияет и оксид магния (MgO) [116]. А оксиды железа (Fe_2O_3) окрашивают глины в более темный цвет, вплоть до черного [117], что может также негативно сказаться на цвете готового изделия (делать его более темным).

Так, Гл 11 (каолининовая) не содержит в своем составе щелочных оксидов, а также оксида магния, а оксид железа – в незначительном количестве (0,66 % масс. согласно табл. 2.2). К той же группе относится Гл 3 и Гл 10, но здесь уже содержатся все перечисленные оксиды, активность таких глин несколько ниже по сравнению с образцом Гл 11, что подтверждается другими исследованиями [118], а также влияет на цвет алюмосиликатов (рис. 3.2).

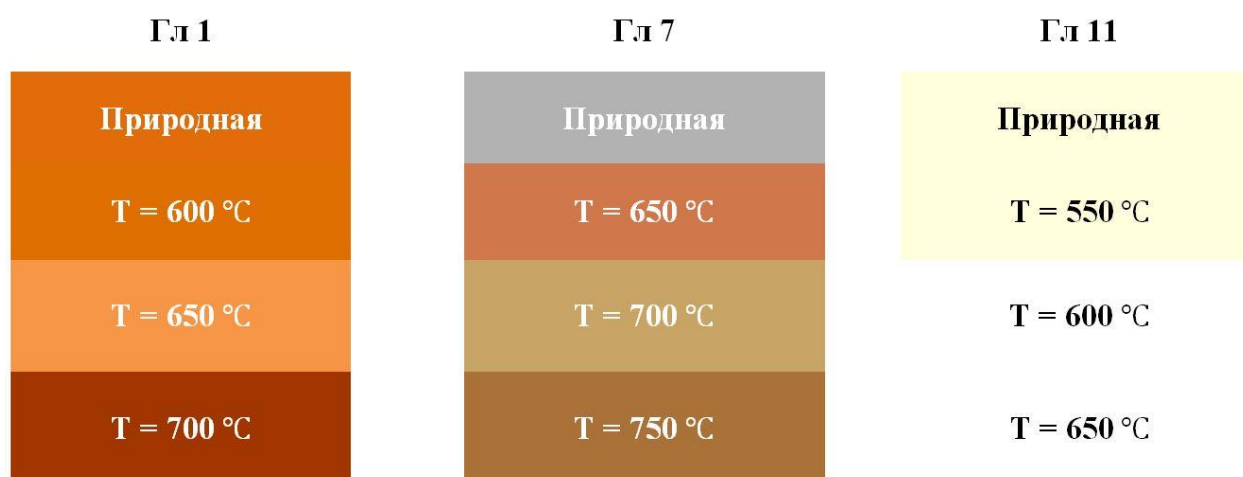


Рисунок 3.2 – Изменение цвета термообработанных глин в зависимости от их состава согласно табл. 1.1

Монтмориillonитовая глина (Гл 1) в исходном виде рыжего цвета, при термообработке цвет меняется от светло-рыжего (T = 650 °C) до насыщенного коричневого (T = 700 °C). Хлоритовая глина (Гл 7) – серая, после термообработки приобретает оттенки коричневого цвета, что также свидетельствует о фазовых преобразованиях алюмосиликатов, высвобождении железа. Каолининовая глина (Гл 11) – кремового цвета, а после термообработки становится полностью белой. При этом по цвету глины нельзя напрямую оценивать ее свойства или активность. В данном случае лишь искали возможные связи между активностью глины, фазовыми превращениями и ее цветом. Установлено, что самые активные образцы, согласно рис. 1.2 - это Гл 1, термообработанная при T = 650 °C, Гл 7 – T = 700 °C и Гл 11 – T = 600 °C приобретают блеклый оттенок, тускнеют. Так как каолининовая Гл 11 не содержит щелочные примеси, а лишь в малом количестве оксид железа, цвет до обработки и после нее практически не меняется. Остаточные примеси выгорают при нагревании и глина становится белого цвета. А в Гл 1 и Гл 7

содержатся оксиды железа, кальция, магния, щелочные примеси, поэтому цвет меняется от серого до коричневого.

Так как, кроме температуры обжига, на пуццолановую активность влияет и время изотермической выдержки, все глины были термообработаны при оптимальной температуре (табл. 3.1) при разном времени обжига – от 30 мин до 120 мин (рис. 3.3).

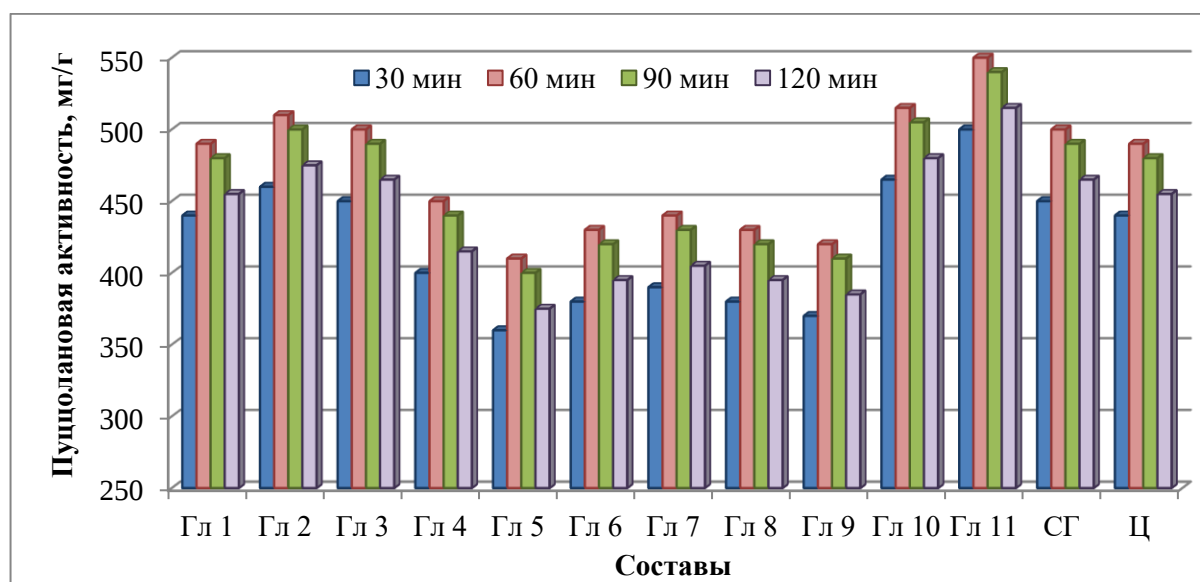


Рисунок 3.3 – Пуццолановая активность глин при оптимальной температуре обжига согласно табл. 1.2 с разной изотермической выдержкой – от 30 мин до 120 мин

Проведенные исследования показали, что оптимальное время выдержки ($\tau_{\text{выд}}$) для всех составов – 60 мин, независимо от структуры и состава алюмосиликата. При обжиге в течение 30 мин наблюдается более низкая пуццолановая активность всех составов, по сравнению с образцами, которые термообрабатывались в течение 60 мин. Так, для самого активного образца (Гл 11) активность меняется от 500 мг/г ($\tau_{\text{выд}} = 30$ мин) до 550 мг/г ($\tau_{\text{выд}} = 60$ мин). При увеличении выдержки до 90 мин активность уменьшается, но незначительно – 540 мг/г, а вот увеличение выдержки до 120 мин значительно понижает активность – до 515 мг/г. Аналогичная тенденция складывается и для монтмориллонитовой группы, и для хлоритовой. Оптимальное время выдержки для достижения максимальной пуццолановой активности составляет 60 мин. Дальнейший нагрев не целесообразен и в целях экономии ресурсов. Это отмечено автором и в других

работах [110, 119]⁶, что связано с тем, что именно при $\tau_{\text{выд}} = 60$ мин структура глины успевает перейти в метастабильную форму, дегидроксилироваться. Меньшее время обжига недостаточно для данного процесса, а обжиг в течение 90 мин не влияет существенно на структуру алюмосиликата. Более длительный обжиг, в течение 120 мин, приводит к переходу структуры из метастабильной – в стабильную, тем самым, резко понижая активность образца.

Кроме температуры обжига и изотермической выдержки следует учитывать скорость охлаждения образца. Исследованы быстрый (в течение 30 мин) и медленный (в течение 12 ч) режимы охлаждения (рис. 3.4).

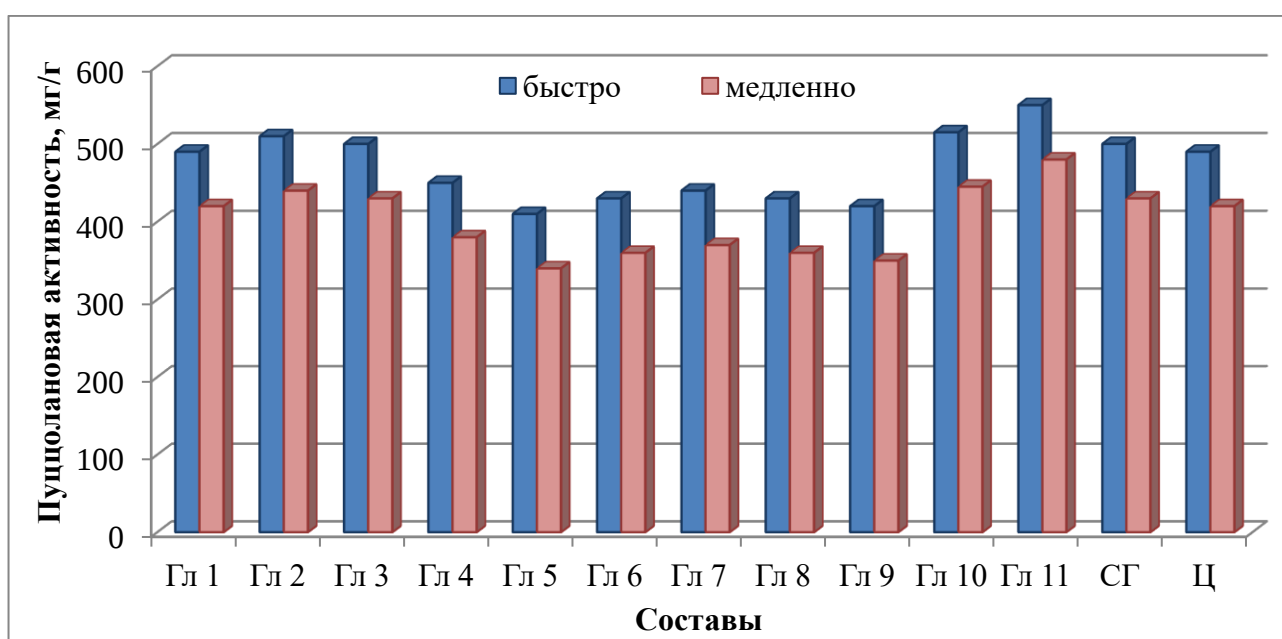


Рисунок 3.4 – Пуццолановая активность глин при оптимальной температуре обжига согласно табл. 1.2 при разных режимах охлаждения – быстро (30 мин) и медленно (12 ч)

Для всех составов характерно снижение пуццолановой активности при медленном режиме охлаждения (в течение 12 ч). Медленный режим охлаждения подразумевает естественное остывания образцов в тиглях непосредственно в муфельной печи, а быстрое охлаждение (в течение 30 мин) – резкое снижение температуры образца за счет остывания при комнатной температуре. То есть после обжига при оптимальной температуре образец сразу извлекается из печи и

⁶ Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Влияние режимов термообработки на свойства каолиновых глин // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, 2019. С. 2401-2105.

остывает при нормальных условиях, после чего может быть сразу использован в качестве добавки в цемент.

При быстром режиме охлаждения пуццолановая активность всех видов глин увеличивается примерно в 1,2 раза. Вероятнее всего, это связано с тем, что в образцах при данном режиме охлаждения все еще остаются метастабильные остаточные формы терморазрушения с сохранившейся кристаллической решеткой [44, 120-121], которые и повышают пуццолановую активность глин.

Интересные изменения глин при разном режиме охлаждения можно наблюдать на ИК-спектрах (рис. 3.5).

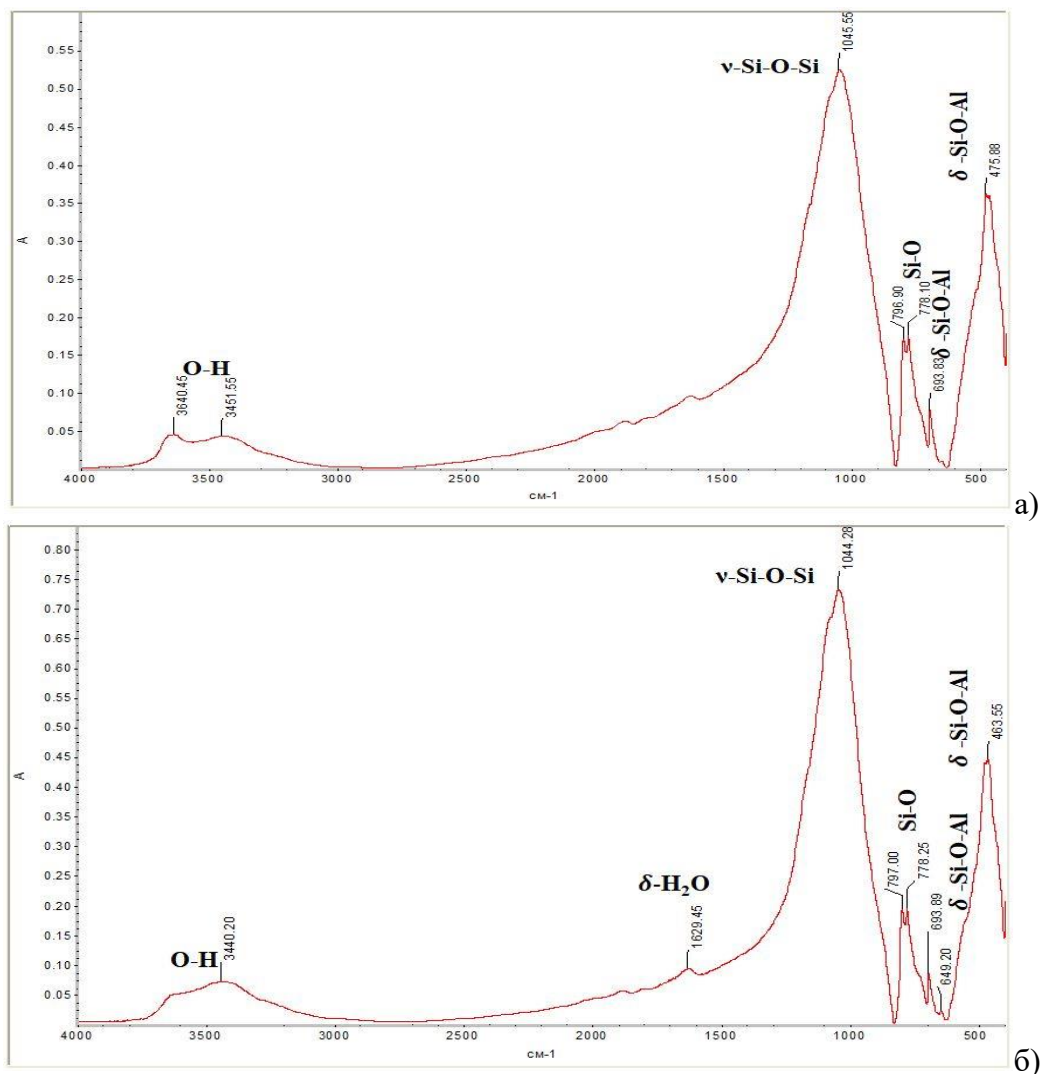


Рисунок 3.5 – ИК-спектрограммы т/о Гл2 при T = 650 °C в течение 60 мин при разных режимах охлаждения: а – медленно, б – быстро

На примере термообработанной монтмориллонитовой глины (Гл2) установлено, что скорость охлаждения меняет степень (интенсивность) всех колебаний. При этом спектры не смещаются вправо-влево, поэтому следует

предположить, что изменение структуры не происходит [122]. Аналогичные данные получены и для остальных составов.

Колебания О-Н-группы в области $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ при медленном режиме охлаждения (рис. 3.5, а) «оформлены» двумя округлыми пиками ($3640,45\text{ см}^{-1}$ и $3451,55\text{ см}^{-1}$), а при быстром режиме охлаждения (рис. 3.5, б) остается один выраженный спектр в области $3440,20\text{ см}^{-1}$, более округлой формы, при этом их интенсивность не меняется.

А вот интенсивность колебаний Si-O-Si, Si-O, Si-O-Al меняется. При быстром режиме охлаждения степень поглощения возрастает до 73 % для валентного кремне-кислородного колебания ($1044,28\text{ см}^{-1}$). Этот же спектр при медленном режиме охлаждения имеет степень поглощения всего 52,4 % ($1045,55\text{ см}^{-1}$). Интенсивность кварцевого дублета (Si-O) в области $770\text{--}790\text{ см}^{-1}$ также меняется, но в меньшей степени – на 2 %. Форма спектров практически не изменилась. Деформационные колебания Si-O-Al ($460\text{--}470\text{ см}^{-1}$) подверглись большим изменениям, чем Si-O, интенсивность при быстром охлаждении увеличилась на 8,5 %. Полученные данные коррелируются с ранее полученными данными по активности. А, значит, можно сделать вывод, что чем выше степень поглощения связями $\nu\text{-Si-O-Si}$ и $\delta\text{-Si-O-Al}$, тем большей активности добавки можно достичь [110], при этом кварцевый дублет Si-O может не меняться, а в области 649 см^{-1} возможно появление дополнительного спектра, относящегося к колебаниям связи $\delta\text{-Si-O-Al}$.

3.2 Происхождение пуццолановой реакции для обожженных глин

Долгое время самой эффективной и популярной пуццолановой добавкой являлся метакаолин [123-125]. Это связано с тем, что каолиновые глины относятся к структурному типу 1:1, в своем составе содержат алюминий с координационным числом VI по кислороду [79, 126]. При термообработке нарушается лишь октаэдрическая координация ионов алюминия, а кремнекислородные слои не разрушаются, что позволяет сохранить слоистую морфологию каолинита [127]. В результате удаления гидроксильных групп из структуры каолинита алюминий переходит в координационные состояния V и IV

[47, 123]. Чем сильнее изменяются алюминий-кислородные слои, а также чем больше содержание минерала каолинита в исходной каолиновой глине, тем выше активность получаемого метакеолина [128]. При этом хлорит и монтмориллонит при термической обработке теряют свои гидроксилы без перестроения кристаллической решетки, но с увеличением межплоскостного расстояния [129].

Для подтверждения ранее полученных данных, глины исследовали методами рентгенофазового анализа (рис. 3.6), а также изучена удельная поверхность глин по БЭТ (рис. 3.7).

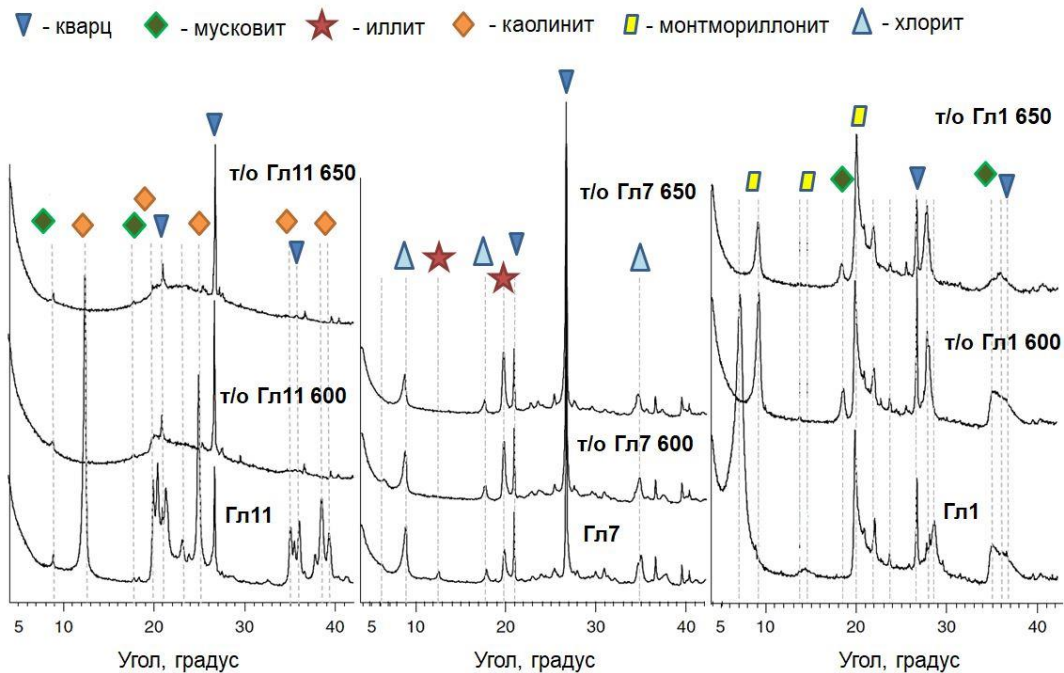


Рисунок 3.6 – Сравнительные рентгенограммы каолинитовой (Гл11), иллит-хлоритовой (Гл7) и монтмориллонитовой (Гл1) глин, термообработанных при разных температурах

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что для каолинитовой глины (рис. 3.6, Гл11) характерны дифракционные отражения каолинита в области $10-15^\circ$ и $20-25^\circ$, но после обжига при $T = 600^\circ\text{C}$ данные пики исчезают, что отображено на графике (рис. 1.3, т/о Гл11 600) и при дальнейшем нагреве данные интенсивные пики не фиксируются (рис. 1.3, т/о Гл11 650). Это свидетельствует о том, что каолиновая глина теряет свою кристалличность и переходит в аморфную фазу. При этом для каолиновой глины дегидроксилирование заканчивается уже при

$T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [130]⁷. При этом пики, относящиеся к фазам кварца и мусковита, которые присутствуют в данной глине в качестве примесей, не меняются.

Для монтмориллонитовой или иллит-хлоритовой глин дифракционная картина значительно отличается, как до обжига, так и после него. Иллит (рис. 3.6, Гл7) обозначен на рентгенограмме в области 8° , 18° и 34° , при этом после термообработки при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.6, т/о Гл7 650) и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.6 т/о Гл7 700) дифракционные колебания практически не меняются. Дегидроксилирование, которое при данных температурах уже происходит, никак не отражается на кристалличности образца. Монтмориллонит (рис. 3.6, Гл1), по характеру разложения, отличается от иллита. Угол смещается вправо, с 9° до 11° , что также подтверждает отщепление воды. А вот область с 20° до 30° меняется в меньшей степени. Но при этом можно наблюдать изменение кристаллической фазы мусковита, например, в области $35\text{--}38^{\circ}$ – интенсивность колебаний уменьшается.

Таким образом, можно сделать вывод, что из-за разных структурных типов, каолинит аморфизуется в процессе обжига, в то время как монтмориллонит, иллит и хлорит теряют свои гидроксилы без явных изменений в кристаллографическом расположении других атомов, то есть возможная аморфизация протекает только за счет примесей глинистых минералов типа 1:1 (каолинит, галуазит).

Еще одним эффективным методом по оценке пуццолановой активности глин является определение удельной поверхности ($S_{уд}$) по БЭТ [131-132] (рис. 3.7).

Для всех образцов характерно уменьшение удельной поверхности после обжига. Чем выше температура обжига, тем меньше показатель удельной поверхности. При этом монтмориллонитовая глина (рис. 3.7, а) в большей степени склонна в агломерации частиц – при обжиге при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $S_{уд}$ уменьшается на 23 %, при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ $S_{уд}$ уменьшается на 37 %, при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ $S_{уд}$ уменьшается на 62 %, а при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ $S_{уд}$ уменьшается на 68 %. Иллит-хлоритовая глина (рис. 3.7, б) в меньшей степени склонна к агломерации частиц, $S_{уд}$ суммарно уменьшается на 36

⁷ Potapova E., Dmitrieva E. The metakaolin – a new hydraulically active pozzolanic additive // Materials Science Forum, 2019. № 974. Pp. 319-324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.974.319>

% по сравнению с природным образцом. Самый низкий индекс изменения $S_{уд}$ для каолиновой глины (рис. 3.7, в) – суммарное уменьшение на 9 % ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с исходным образцом. Уменьшение $S_{уд}$ связано как с потерей гидроксильных групп, так и с перестройкой структуры глин [79, 133-134], а при более высоких температурах – свыше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается спекание и образование новых кристаллических фаз, за счет чего $S_{уд}$ может уменьшиться в несколько раз [135].

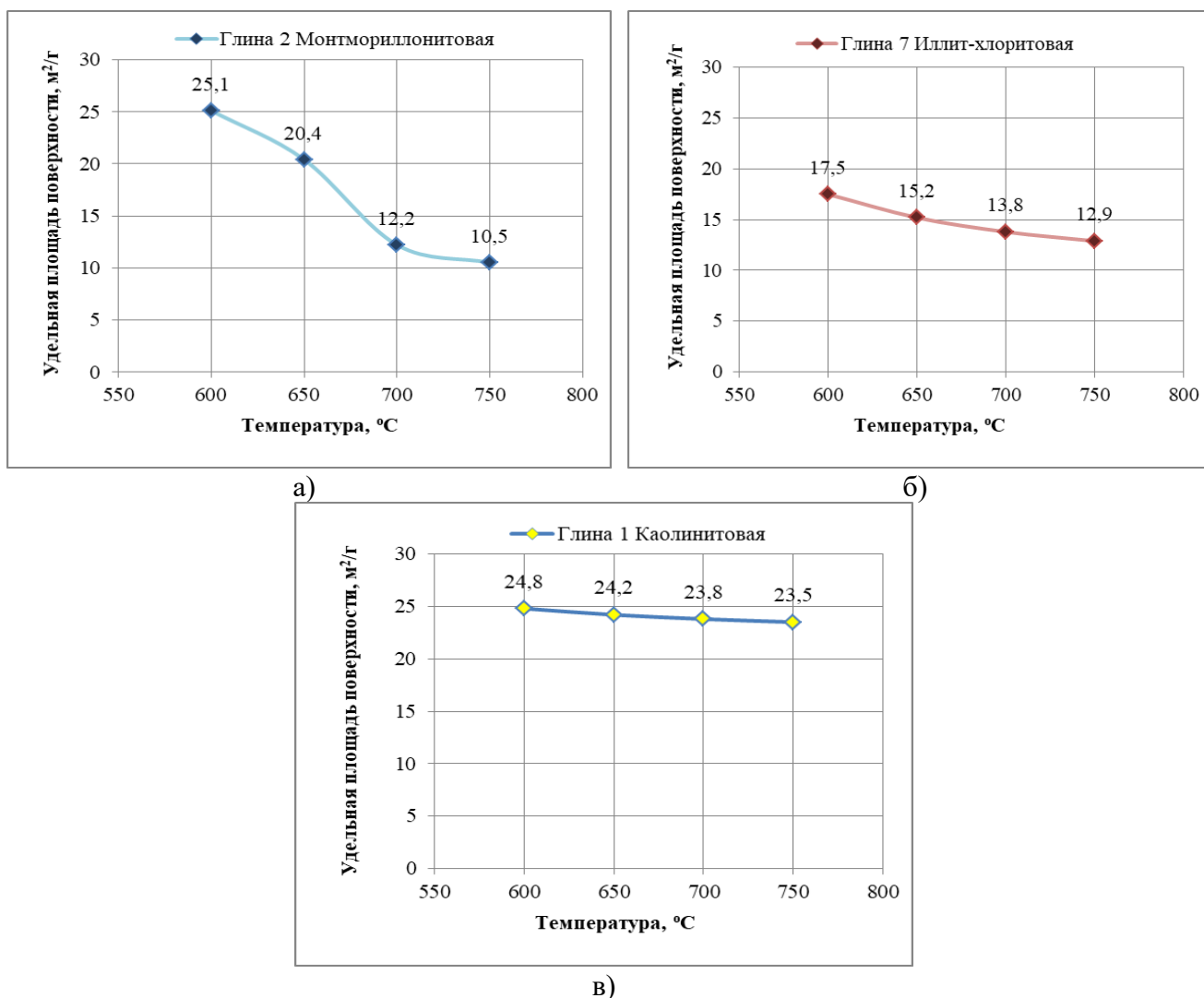


Рисунок 3.7 – Зависимость удельной поверхности от температуры обжига глин: а – монтмориллонитовая, б – иллит-хлоритовая, в – каолининовая

Так как каолиновая глина относится к структурному типу 1:1 и содержит меньше гидроксильных групп, чем иллит-хлоритовая и монтмориллонитовая глины (со структурным типом 2:1 и 2:1:1), изменение удельной поверхности не так значительно, как для двух других образцов. Таким образом, изменение удельной

поверхности термообработанных глин можно представить следующим образом: $S_{\text{уд}}^{\text{каоил}} < S_{\text{уд}}^{\text{иллит-хлорит}} < S_{\text{уд}}^{\text{монт.}}$.

Следует отметить, что пуццолановая активность глин типа 2:1 при этом сопоставима с каолининовой глиной (типа 1:1), что также связано с разным механизмом разложения, о котором шла речь выше. Каолинит переходит в метакаолин без значимого расширения межслоевого пространства, поэтому удельная поверхность меняется незначительно (уменьшается на 4 % при обжиге при $T = 600^\circ\text{C}$), в то время, как глины типа 2:1 образуют метастабильные структуры дегидроксилированных минералов монтмориллонита и иллита соответственно, из которых ионы Al^{3+} легко переходят в раствор. И максимальная активность достигается при полном дегидроксилирование глины, но в тоже время при отсутствии конденсированных фаз, которые образуются при более высоких температурах [124, 136]. А, значит, в данном случае, по удельной поверхности нельзя однозначно судить о пуццолановой активности глин.

3.3 Влияние термообработанных глин на свойства цемента

Известно, что введение термообработанных глин оказывает положительное действие на свойства цемента – повышает прочность, увеличивает коррозионную стойкость, морозостойкость, водостойкость и.т.д [137-138]⁸.

При этом все термообработанные алюмосиликаты повышают водопотребность цемента, что связано с повышенной сорбционной способностью глинистых частиц [139]. Повышенная водопотребность может негативно сказываться на свойствах цемента на поздних сроках твердения (из-за высокой пористости). Поэтому на первом этапе исследования свойств цемента с добавками необходимо начинать именно с показателями нормальной густоты (табл. 3.2).

Исследовались составы как без введения пластифицирующих добавок (табл. 3.2, столбец «без пласт.», снижающих водопотребность, так и с ними (табл. 3.2, столбец «с пласт.»). В качестве дополнительной добавки использовался поликарбоксилатный пластификатор (0,1 масс. %).

⁸ Korchunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N., Sivkov S.P., Morozov A.N. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays // Iranian Journal of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, 2022. T. 19 (4), Pp. 1-9. 10.22068/ijmse.2768

Термообработанные глины вводили в цемент в количестве от 5 до 25 % по массе вяжущего. Все добавки повышают нормальную густоту, а также удлиняют как начало, так и конец схватывания, что, в первую очередь, связано с удельной поверхностью вводимых добавок. Чем выше удельная поверхность, тем больше требуется воды для затворения цемента [140].

Таблица 3.2 – Свойства цементного теста с добавками

№	Состав	Нормальная густота, %		Сроки схватывания, мин			
		без пласт.	с пласт.	Начало		Конец	
				без пласт.	с пласт.	без пласт.	с пласт.
1	Портландцемент без добавок	32,2	-	47	-	120	-
2.1	Портландцемент + 5 % т/о-*Гл1	35,5	32,0	53	48	130	125
2.2	Портландцемент + 10 % т/о Гл1	37,5	33,8	70	65	150	145
2.3	Портландцемент + 15 % т/о Гл1	39,5	35,3	90	85	175	170
2.4	Портландцемент + 20 % т/о Гл1	41,3	37,8	95	90	180	175
2.5	Портландцемент + 25 % т/о Гл1	43,6	39,2	120	115	200	195
3.1	Портландцемент + 5 % т/о Гл7	36,8	31,9	55	45	130	120
3.2	Портландцемент + 10 % т/о Гл7	37,6	32,1	65	60	135	130
3.3	Портландцемент + 15 % т/о Гл7	38,5	35,0	75	70	140	135
3.4	Портландцемент + 20 % т/о Гл7	39,5	36,0	85	80	160	155
3.5	Портландцемент + 25 % т/о Гл7	40,8	37,3	95	90	180	175
4.1	Портландцемент + 5 % т/о Гл11	36,8	33,3	55	50	130	125
4.2	Портландцемент + 10 % т/о Гл11	39,5	36,0	75	70	140	135
4.3	Портландцемент + 15 % т/о Гл11	40,5	37,0	95	90	160	155
4.4	Портландцемент + 20 % т/о Гл11	42,5	39,0	110	105	180	175
4.5	Портландцемент + 25 % т/о Гл11	45,6	42,1	135	130	200	195

* т/о - термообработанная

Однако при этом нельзя однозначно судить об ухудшении физико-механических свойств цементного камня, например, прочности [141]. Так, для цемента с т/о монтмориллонитовой глиной (Гл1, $S_{уд} = 20,4 \text{ м}^2/\text{г}$) нормальная густота меняется от 35,5 % до 43,6 %, начало схватывания – от 53 до 120 мин, а конец – от 130 до 200 мин в зависимости от количества вводимой добавки (табл. 3.2, составы 2.1 – 2.5). Т/о иллит-хлоритовая глина (Гл7) в меньшей степени повышает показатель нормальной густоты (табл. 3.2, составы 3.1 – 3.5), по сравнению с монтмориллонитовой и каолининовой глинами (Гл11). Нормальная густота меняется от 34,2 % до 40,8 %, начало схватывания – от 50 до 95 мин, конец схватывания – от 125 до 180 мин, что также может быть связано с наименьшим показателем удельной поверхности ($S_{уд} = 13,8 \text{ м}^2/\text{г}$). Наибольшая водопотребность у цемента с т/о каолининовой глиной – от 36,8 % до 45,6 % ($S_{уд} = 24,8 \text{ м}^2/\text{г}$), начало

схватывания меняется от 55 до 135 мин, конец – от 130 до 200 мин (табл. 3.2, составы 4.1 – 4.5). Таким образом, чем выше удельная поверхность вводимой добавки, тем больше водопотребность цемента и тем длиннее сроки начала и конца схватывания, но при этом нельзя однозначно судить о прочности цемента.

При этом чтобы снизить возможное негативное влияние повышенной водопотребности цементов на поздних сроках твердения, следует вводить пластифицирующие добавки. С помощью них удалось снизить водопотребность на 9-10 % для всех составов, а также сократить начало и конец схватывания на 5 мин.

На следующем этапе изучена прочность цемента с добавками, как на лабораторных образцах - 10×10×30 мм, так и на стандартных – 40×40×160 мм (рис. 3.8). Во все составы, кроме бездобавочного (рис. 3.8, состав 1), была введена пластифицирующая добавка.

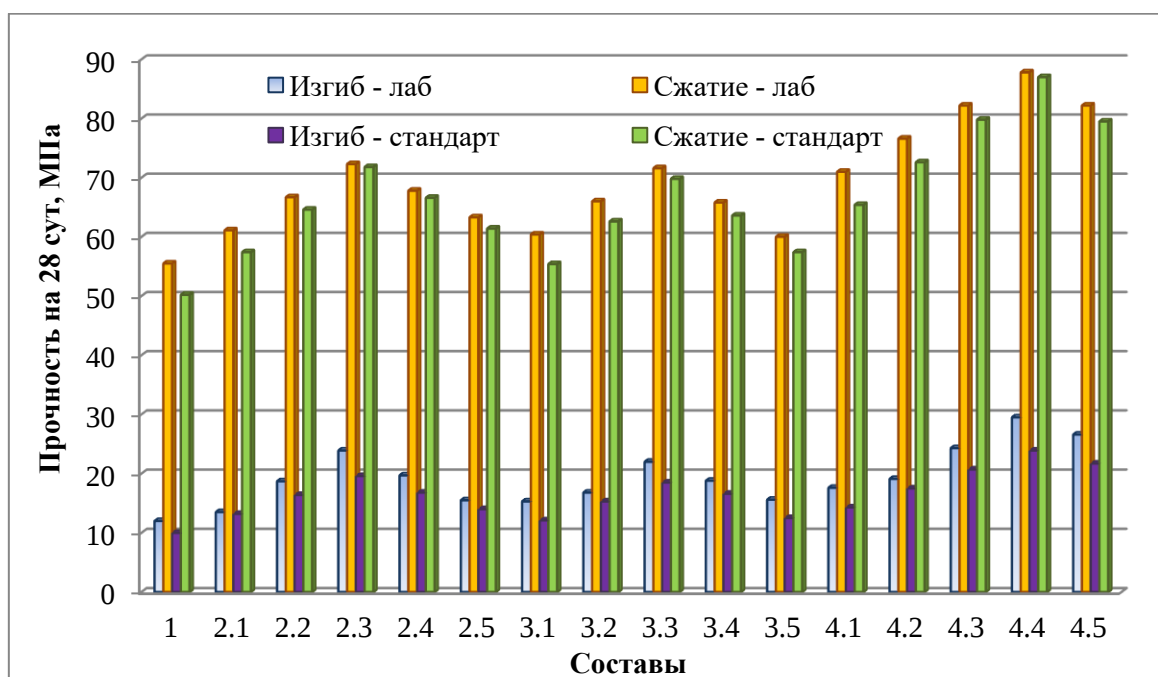


Рисунок 3.8 – Прочность на 28-сутки твердения лабораторных (лаб) и стандартных (стандарт) образцов согласно табл. 3.2

Прочность цемента без добавок на лабораторных образцах составляет 12,0 МПа на изгиб и 55,5 МПа на сжатие и 10,0 МПа на изгиб и 50,2 МПа на сжатие на стандартных образцах (рис. 3.8, состав 1). Лабораторные образцы характеризуются более «развитой» прочностью, что связано с разной пробоподготовкой образцов к испытаниям. Во-первых, у образцов разный размер, а, значит, и отличное распределение добавки по образцу. Во-вторых, стандартные образцы

изготавливались согласно ГОСТ 30744-2001 [99], то есть из цементного раствора (цемент:песок = 1:3), а лабораторные образцы формовались без использования полифракционного песка. Несмотря на то, что прочность стандартных образцов несколько ниже по сравнению с лабораторными образцами, можно говорить о сходимости результатом, так как погрешность не превышает 15 % [142].

Все образцы характеризуются высокой прочностью. Для составов с т/о Гл1 (рис. 3.8, составы 2.1 – 2.5) и т/о Гл7 (рис. 3.8, составы 3.1 – 3.5) характерно увеличение прочности до введения добавки в количестве 15 % включительно, после чего активность цемента начинает уменьшаться, а для составов с т/о Гл11 (рис. 3.8, составы 3.1 – 3.5) увеличение активности характерно до 20 % включительно, что может быть связано с разным механизмом действия активных минеральных добавок, о которых говорилось ранее. Также это связано и с активностью самих добавок, так как самой активной является именно т/о Гл11 (550 мг/г), то и реакция с портландитом протекает интенсивнее. Кроме того, в рядовых портландцементов на 28 сут твердения количество портландита обычно варьируется от 5 до 15 % [143-144], а, значит, введение АД в количестве более 15 % не всегда целесообразно и может приводить к снижению прочности цемента в возрасте 28 сут. Поэтому особый интерес представляет кинетика твердения цемента с добавками на более поздних сроках твердения – через 3 месяца, 6 месяцев и 1 год.

Как известно, цемент способен набирать прочность на протяжении всего «жизненного» цикла, особенно, если он находится в благоприятной, то есть, во влажной, среде твердения [145-146]. Но вопрос кинетики набора прочности добавочных цементов все также актуален и малоизучен. На строительном рынке относятся к таким видам цементов с большим скептицизмом в виду их повышенной водопотребности. Поэтому стояла задача изучить кинетику набора прочности цементов с термообработанными алюмосиликатами. Для этого были выбраны составы согласно табл. 3.2 с наибольшими прочностными показателями на 28 сут твердения. Исследование прочности стандартных образцов (рис. 3.9) продолжались в течение 1 года (360 суток), все образцы хранились в воде.

Проанализировав полученные данные по прочности стандартных образцов на изгиб и сжатие, установлено, что прочность цемента без добавок (рис. 3.9, состав 1) с 28 сут до 360 сут на изгиб увеличилась с 10 МПа до 24,1 МПа (рис. 3.9, а), а на сжатие с 50,2 МПа до 64,1 МПа (рис. 3.9, б) соответственно.

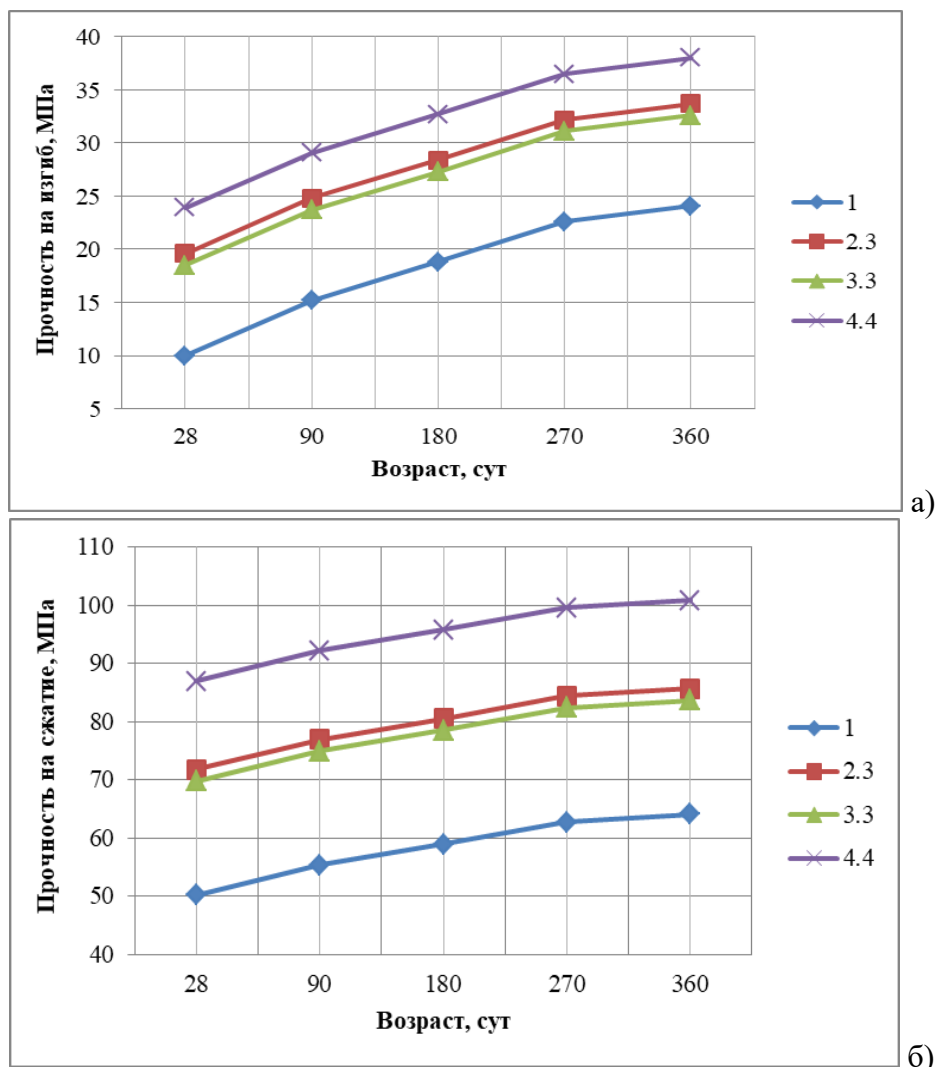


Рисунок 3.9 – Кинетика набора прочности цемента, составы согласно табл. 3.2 (с пластификатором)

Максимальный прирост прочности наблюдается у портландцемента с термообработанной каолинитовой глиной (рис. 3.9, состав 4.4). У цемента с термообработанными монтмориллонитовой (рис. 3.9, состав 2.3) и иллит-хлоритовой (рис. 3.9, состав 3.3) глинами прирост прочности практически одинаковый. При этом стоит отметить, что каолинитовая глина вводилась в количестве – 20 масс. %, а монтмориллонитовая и иллит-хлоритовая – в количестве 15 масс. %, так как предположительно при данном количестве вводимых добавок

можно достичь максимальных показателей прочности, что было отмечено ранее [147], а также в других исследованиях автора [44, 148]⁹.

Также изучено влияние добавок на коррозионную стойкость цемента. Чаще всего, разрушение цементного камня происходит под воздействием грунтовых вод, которые зачастую содержат большое разнообразие химических реагентов – солей, кислот и щелочей [149-150]. Поэтому в качестве агрессивного раствора был использован 5-% раствор сульфата натрия (Na_2SO_4). После того, как стандартные образцы набрали марочную прочность (после 28 сут твердения), часть из них погружали в сульфатный раствор, а другую часть оставляли набирать прочность в воде. По истечении 6 месяцев (180 сут) и 12 месяцев (360 сут) образцы испытывали на прочность (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Прочность цементного камня с добавками в агрессивной среде

№	Состав	Прочность при сжатии, МПа, при твердении					К _с 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	55,2	59,0	64,1	63,2	56,3	0,88
2.3	ПЦ + 15 % т/о Гл1	71,8	80,6	85,7	79,2	78,5	0,93
3.3	ПЦ + 15 % т/о Гл7	69,8	78,6	83,7	76,5	74,2	0,93
4.4	ПЦ + 20 % т/о Гл11	87,0	95,8	100,9	92,5	95,4	0,95

Прочность рядового портландцемента после контакта с агрессивной средой в течение 6 мес начинает уменьшаться (табл. 3.3, состав 1), коэффициент стойкости составляет 0,88 через 12 мес, а прочность меняется с 63,2 МПа (через 6 месяцев) до 56,3 МПа (через 12 мес), приближаясь к своей марочной прочности на 28 сут.

А вот прочность цемента с термообработанными алюмосиликатами практически не меняется, а для состава 4.4 с 20-% содержанием термообработанной каолининовой глины даже возрастает до 95,4 МПа через год после хранения в агрессивной среде. Для составов 2.3 и 3.3 коэффициенты стойкости составляют 0,93, а для состава 4.4 – 0,95, что существенно выше, чем для бездобавочного образца. Это связано с высокой пористостью бездобавочного образца, за счет этого SO_4^{2-} проникает в поры и способствует дальнейшему разрушению образца. А структура цементного камня с кальцинированными глинами более плотная, с

⁹ Смольская Е.А., Мамонова А.А., Потапова Е.Н. Свойства цемента с кальцинированными алюмосиликатами // Успехи в химии и химической технологии, 2024. Т. 38, № 2. С. 63-66.

минимальным содержанием пор за счет протекания пуццолановой реакции, что обеспечивает не только стойкость камня к разрушению, но и наращивание прочности.

Так как цемент подвержен постоянным перепадам температуры – от минусовой до плюсовой, это также влечет за собой разрушение камня. Добавочные цементы зарекомендовали себя, как устойчивые к морозу [146, 151-152]. Поэтому на следующем этапе изучена морозостойкость портландцемента с термообработанными алюмосиликатами (рис. 3.10).

Установлено, что прочность цемента без добавок (рис. 3.10, состав 1) уменьшается на 11,0 % после 20 циклов замораживания и оттаивания. При этом составы с глинами теряют прочность незначительно: на 5,1 % для состава с т/о монтмориллонитовой глиной (рис. 3.10, состав 2.3), на 8,1 % для состав с т/о иллитовой глиной (рис. 3.10, состав 3.3) и на 5,5 % для состава 4.4 с т/о каолинитовой глиной (рис. 3.10, состав 4.4), что говорит об их лучшей способности противостоять попеременному замораживаю и оттаиванию, также за счет их меньшей пористости и пуццолановой активности.

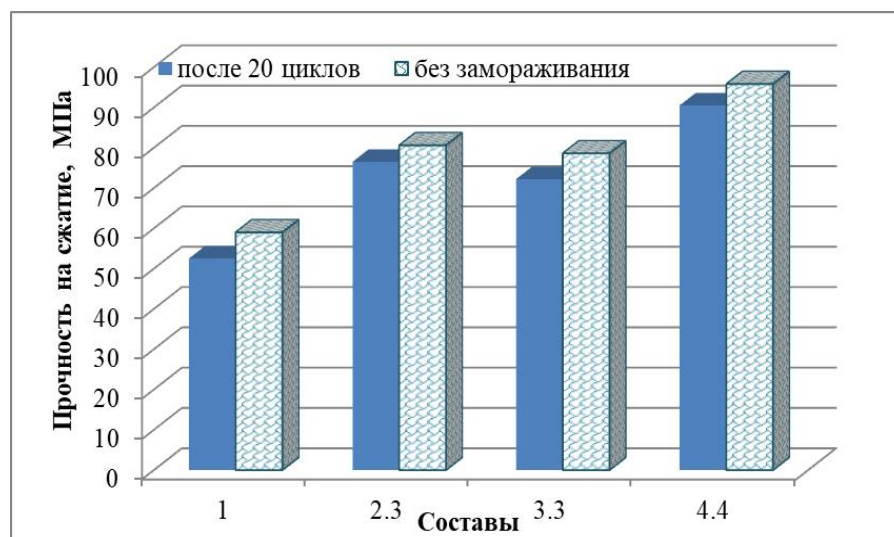


Рисунок 3.10 – Морозостойкость цементного камня с добавками

3.4 Выводы

1. Алюмосиликатные карьеры разнообразны и содержат разные по структуре и типу глины. Для каждого конкретного вида глин необходимо подбирать условия обработки. Так, каолинитовые глины (тип 1:1) следует обжигать при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, монтморириллонитовые (тип 2:1) – $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, хлоритовые (тип 2:1:1) и иллитовые –

700 °С для достижения максимальной активности. Также стоит обращать внимание на примесные минералы, которые смещают оптимальную температуру обжига в меньшую или большую сторону и влияют на цвет образца. Так, щелочные оксиды и оксида магния способны уменьшить температуру спекания, а оксиды железа окрашивают образцы в темный цвет, вплоть до черного.

2. На активность термообработанных алюмосиликатов оказывает значительное влияние время обжига. Проведенные исследования позволили выявить, что для всех образцов оптимальное время обжига составляет 60 мин. Дальнейший нагрев не целесообразен в целях экономии ресурсов. При $\tau_{\text{выд}} = 60$ мин структура глины успевает перейти в метастабильную форму, дегидроксилироваться. Меньшее время обжига недостаточно для данного процесса, а обжиг в течение 90 мин не влияет существенно на структуру алюмосиликата. Более длительный обжиг, в течение 120 мин, приводит к переходу структуры из метастабильной – в стабильную, тем самым, резко понижая активность образца.

3. На пуццолановую активность термообработанных алюмосиликатов также влияет скорость охлаждения. При быстром режиме (в течение 30 мин) охлаждения пуццолановая активность всех видов глин увеличивается примерно в 1,2 раза, что связано с остаточными метастабильными формами терморазрушения с сохранившейся кристаллической решеткой.

4. Структурный тип глин влияет и на протекающую реакцию с цементной матрицей. Глины структурного типа 1:1, к которым относится каолинит, в результате термообработки теряют гидроксильные группы с переходом алюминия из VI в координационные состояния V и IV. При термообработке нарушается лишь октаэдрическая координация ионов алюминия, а кремнекислородные слои не разрушаются, что позволяет сохранить слоистую морфологию каолинита. А глины типа 2:1 и 2:1:1 при термической обработке теряют свои гидроксилы без перестроения кристаллической решетки, но с увеличением межплоскостного расстояния. Поэтому механизм протекания реакции у них разный. Установлено, что повышенная активность монтмориллонитовой и иллитовой глин связана

именно с дегидроксилированием, которое протекает без перестроения структуры для основных кристаллических фаз. Таким образом, можно сделать вывод, что из-за разных структурных типов, каолинит аморфизуется в процессе обжига, в то время как монтмориллонит и иллит теряют свои гидроксилы без явных изменений в кристаллографическом расположении других атомов, то есть возможная аморфизация протекает только за счет примесей глинистых минералов типа 1:1 (каолинит, галуазит).

5. Установлено, что чем выше удельная поверхность глин, тем больше водопотребность у цемента с добавкой и длиннее сроки начала и конца схватывания. Наибольшей водопотребностью характеризуются образцы с т/о каолинитовой глиной ($S_{уд} = 24,8 \text{ м}^2/\text{г}$), наименьшей – т/о иллит-хлоритовая глина ($S_{уд} = 13,8 \text{ м}^2/\text{г}$). При этом чтобы снизить возможное негативное влияние повышенной водопотребности цементов на поздних сроках твердения, следует вводить пластифицирующие добавки. При введении 0,1 % пластифицирующей добавки водопотребность снижается на 9-10 % для всех составов, а начало и конец схватывания несколько сокращаются.

6. Исследована прочность цемента с термообработанными алюмосиликатами. Все образцы характеризуются высокой прочностью. Для составов с т/о монтмориллонитовой и т/о иллит-хлоритовой глинами характерно увеличение прочности при введении добавки в количестве до 15 % включительно, после чего активность цемента начинает уменьшаться, а для составов с т/о каолинитовой глиной увеличение активности цемента характерно до 20 % включительно, что может быть связано с разным механизмом действия активных минеральных добавок. Также это объясняется активностью самих добавок, так как самой активной является именно т/о каолинитовая глина (550 мг/г), то и реакция с портландитом протекает интенсивнее. Кроме того, в рядовых портландцементе на 28 сут твердения количество портландита обычно варьируется от 5 до 15 %, а, значит, введение активной минеральной добавки в количестве более 15 % не всегда целесообразно и может приводить к снижению прочности цемента в возрасте 28 сут.

7. Изучена кинетика набора прочности для всех образцов, твердевших в течение 1 года. Установлено, что все цементы продолжают набирать прочность в водных условиях. Активнее всего – состав с термообработанными глинами. 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.

8. Цемент с термообработанными алюмосиликатами практически не подвержен сульфатной коррозией, коэффициент сульфатостойкости после выдержки в агрессивной среде в течение 12 месяцев составляет 0,93 – для монтмориллонитовой и иллит-хлоритовой глин и 0,95 – для каолинитовой глины. При этом бездобавочный образец характеризуется коэффициентом стойкости – 0,88.

9. Разработанные виды цемента не подвержены разрушению после 20 циклов замораживания и оттаивания. За все время исследования не потеряли в весе и не покрылись трещинами, кроме того, потери прочности составляют от 5 до 8 %, а для бездобавочного образца потери прочности составляют 11,0 %, что связано с большей пористостью и дефектностью, по сравнению с твердой структурой цемента с термообработанными глинами.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ЦЕМЕНТИРУЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

За рубежом все чаще используют термин «supplementary cementitious materials» (SCMs), что в переводе с английского означает «дополнительные вяжущие или цементирующие материалы» [153-154]. Данный термин встречался в научных публикациях до 2016 г. около 900 раз по всему миру, но уже с 2017 г. по 2024 г. включительно данное определение ученые использовали более 3600 раз, что говорит о стремительных темпах развития научного интереса к таким материалам и их применению [155]. Дополнительные цементирующие материалы – это добавки, которые способны улучшить свойства цемента, его прочность и долговечность, а также снизить вредное воздействие на экологию при производстве цемента и бетона, в последующем [156]. К таким добавкам относят как природные, так и искусственные пуццоланы. Чаще всего, в качестве природной добавки используют глину [157], а в качестве искусственной – продукты химических и структурных модификацией со слабой пуццолановой активностью, например, обожженный сланец или шлак [158].

Искусственные пуццоланы особенно интересны и популярны, так как их использование позволит достичь синергетического эффекта – улучшить качество готовой строительной продукции и снизить негативные последствия их производства [159]. Кроме того, в России уже разработана нормативная документация, которая позволяет контролировать выбросы парниковых газов, но не использование данных добавок в цементе [160].

Одно из перспективных направлений – использование в качестве активной минеральной добавки термообработанных отходов сточных вод. В настоящее время данный вид отходов используется лишь как биотопливо на некоторых цементных предприятиях [161]. Но потенциал таких добавок намного шире, что подтверждают лабораторные испытания по всему миру [162-163]. Кроме того, с 1 января 2025 вторичное сырье стало обязательным при производстве цемента согласно Постановлению Правительства РФ № 2330-р от 28.08.2024 [164-165]. Так содержание вторичного сырья в цементах типа ЦЕМ II, ЦЕМ III, ЦЕМ IV и ЦЕМ V должно составлять минимум 6 %. Чтобы расширить перечень вторсырья, которое

подойдет для производства цемента, необходимо тщательно изучить состав добавки.

4.1 Отходы сточных вод – новая пуццолановая добавка в цемент

В ходе экспериментальной работы установлено, что отходы сточных вод содержат в большом количестве алюмосиликатную составляющую, которая при определенных режимах термообработки начинает проявлять пуццолановую активность подобно термоактивированным глинам [148].

Используемый осадок сточных вод (ОСВ) АО «Мосводоканал» содержит оксид кремния – 49,7 % и оксид алюминия – 18,45 % (табл. 2.2). Но важен не только химический состав исходной добавки, но и ее минералогический состав, так как именно от него зависит способность добавки вступать в пуццоланическую реакцию.

В связи с этим исходная добавка была исследована с помощью РФА (рис. 4.1).

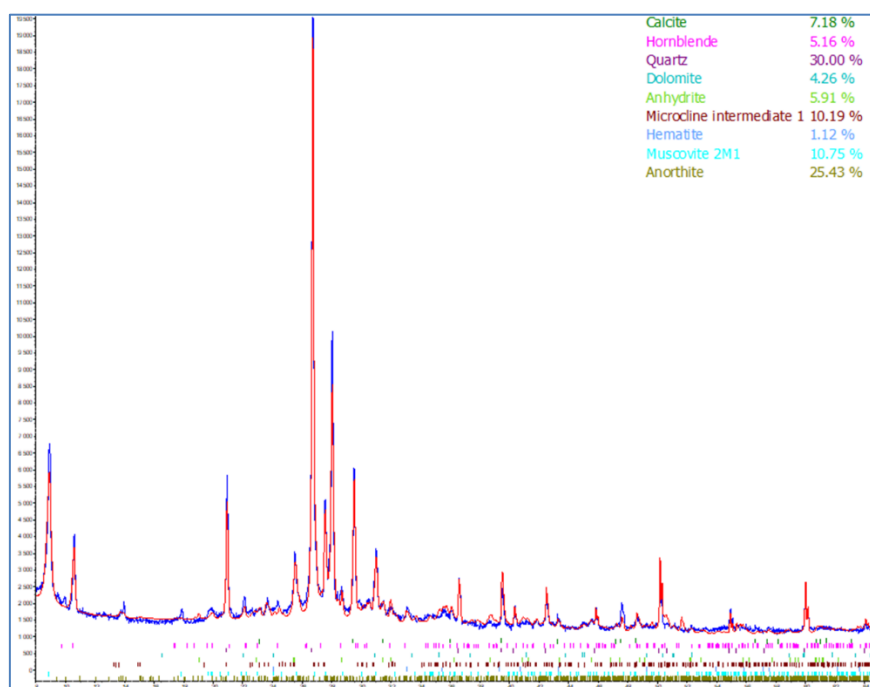


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма исходного ОСВ

Установлено, что исходными фазами являются минералы анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – 25,43 %, мусковит ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) – 10,75 %, микроклин ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) – 10,19 %, кальцит (CaCO_3) – 7,18 % и, конечно же, кварц (SiO_2) – 30,0 %. В небольшом количестве содержатся ангидрит (CaSO_4) – 5,91 %, роговая

обманка $((\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F}))$ – 5,16 %, доломит $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ – 4,26 % и гематит (Fe_2O_3) – 1,12 %. Минералогический состав схож с составом алюмосиликатов и известняковых пород, что и должно оказать положительное влияние на активность ОСВ.

Чтобы подтвердить полученные данные, осадок сточных вод термообработывали в течение 1 ч при разных температурах – от 600 °С до 850 °С и определяли пуццолановую активность (табл. 4.1).

Активность определялась двумя методами: ускоренным по ГОСТ Р 56593-2015 [97] и классическим [96], чтобы сравнить их сопоставимость. Согласно ГОСТ 56592-2015 [166], добавка обладает высокими пуццоланическими свойствами, если активность превышает 70 мг/г, средними – от 30 до 70 мг/г и низкими – менее 30 мг/г. То есть все образцы характеризуются средней (при $T_{\text{обж}} = 600$ °С и $T_{\text{обж}} = 750$ -850 °С) и высокой (при $T_{\text{обж}} = 650$ -700 °С) пуццолановой активностью, но с ростом температуры активность уменьшается с 72,3 мг/г до 58,5 мг/г при обжиге от 650 °С до 850 °С соответственно, а при меньшей температуре обжига – 600 °С активность не достигает своего максимума. Поэтому оптимальный режим обработки ОСВ – 650 °С в течение 1 ч, что напрямую связано с составом ОСВ.

Таблица 4.1 – Пуццолановая активность ОСВ при разной температуре обжига

Наименование добавки	Температура обжига, °С ($\tau = 60$ мин)	Количество СаО, поглощенного 1 г добавки, мг	
		Ускоренный метод по ГОСТ Р 56593-2015 [97]	Классический метод по [96]
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

Одна из минералообразующих пород ОСВ – минерал мусковит, который относится к группе слюд со структурным типом 2:1 [167]. Обезвоживание мусковита фиксируется до 650 °С [168], поэтому дальнейший нагрев не повысил активность добавки, так как при более высоких температурах начинается процесс спекания образца, в результате чего активность начинает постепенно падать. А при более низкой температуре обжига не вся кристаллическая фаза успевает

дегидроксилироваться. Время обжига – 60 мин выбрано по аналогии со временем выдержки глин, что подробно рассмотрено в Главе 3.

Определение активности ОСВ классическим методом в течение 30 дней позволило установить, что пуццолановая активность ОСВ сопоставима с активностью термообработанной каолиновой глины (550 мг/г) и даже превышает ее. Чтобы подтвердить полученные данные, на следующем этапе ОСВ изучено с помощью инфракрасной спектроскопии (рис. 4.2).

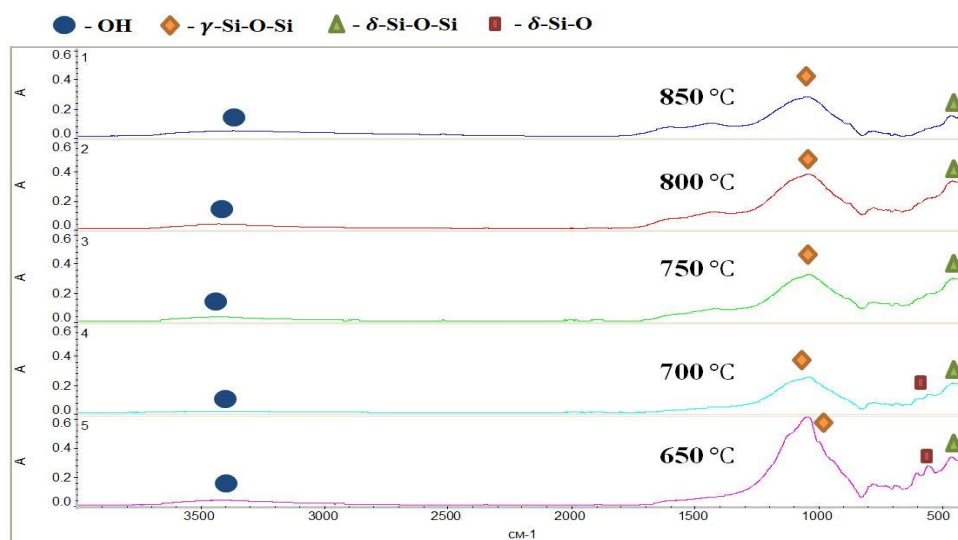


Рисунок 4.2 – ИК-спектрограмма термообработанного при разных температурах ОСВ

С повышением температуры обжига ОСВ интенсивность валентных кремне-кислородных колебаний в области 900-1100 см^{-1} уменьшается с 61,4 % ($T_{\text{обж}} = 650$ °C) до 27,5 % ($T_{\text{обж}} = 850$ °C), при этом наиболее «оформленный», четко-сформированный спектр отмечается у образца № 5 (рис. 4.2), который термообработан при $T = 650$ °C, что как раз и может свидетельствовать о формировании более активной фазы [169]. Спектральные колебания О-Н группы практически не фиксируются (интенсивность для всех образцов менее 5 %), лишь пологие спектры в области 3300-3500 см^{-1} позволяют сделать вывод, что дегидроксилирование для всех образцов произошло практически полностью.

Следует отметить, что наиболее выраженные (интенсивные) спектры валентных колебаний Si-O зафиксированы у двух образцов – $T_{\text{обж}} = 700$ °C (546,65 см^{-1} , интенсивность 12,9 %) и $T_{\text{обж}} = 650$ °C (556,32 см^{-1} , интенсивность 27,4 %). У остальных образцов данные спектры отсутствуют, что также подтверждает переход

более высокотемпературных образцов ОСВ в сформированную кристаллическую структуру, за счет чего их активность уменьшается.

Кроме того, следует помнить, что ОСВ зачастую содержит в своем составе карбонатную составляющую (как в нашем случае), а, значит, высокотемпературный обжиг в целом нежелателен, так как карбонаты кальция и магния будут разлагаться до оксида кальция (магния) с выделением углекислого газа. Также зафиксировано, что при нагреве от 100 °С до 400 °С сгорает органическая составляющая ОСВ, поэтому обжиг следует проводить под тягой, чтобы исключить образование копоти и едких запахов, это же явление затрудняет проведение некоторых анализов, например, ДТА.

На основе полученных данных, сделан вывод, что оптимальным режимом обжига ОСВ является $T = 650$ °С, время обжига – 1 ч, скорость охлаждения – быстрая (в течение 30 мин). Образец, полученный при данном режиме обжига, исследован с помощью РФА (рис. 4.3). Установлено, что после обжига увеличивается количества анортита с 25,43 % до 30,14 %, фаза ангидрита полностью разлагается, образуются новые модификации магнезита, а также уменьшается содержание кальцита. При этом алюмосиликатная составляющая практически не меняется.

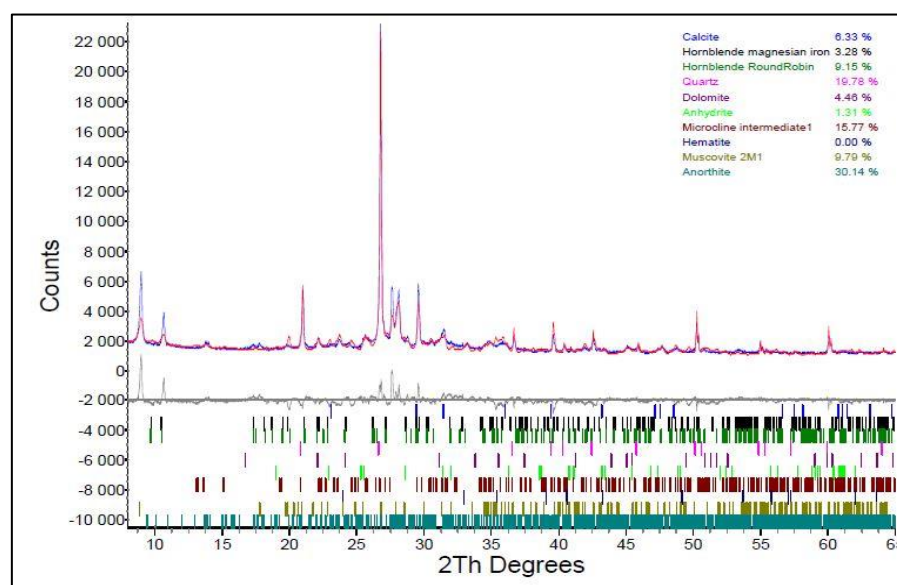


Рисунок 4.3 – Рентгенограмме т/о ОСВ при $T = 650$ °С

4.2 Свойства цемента с термообработанным осадком сточных вод

На следующем этапе изучены свойства цемента с термообработанным ОСВ. На первом этапе в цемент вводили ОСВ, термообработанный при разных температурах – от 600 °С до 850 °С, в количестве 10 % по массе вяжущего (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Свойства цемента с термообработанным ОСВ

№	Составы	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Водопоглощение, %	Пористость, %
			начало	конец		
0	Портландцемент (ПЦ)	32,2	47	120	12,7	13,2
1	ПЦ + ОСВ 600 °С	34,5	55	125	12,5	13,1
2	ПЦ + ОСВ 650 °С	35,0	58	125	11,0	12,1
3	ПЦ + ОСВ 700 °С	35,2	60	130	11,4	12,3
4	ПЦ + ОСВ 750 °С	35,1	65	135	11,7	12,6
5	ПЦ + ОСВ 800 °С	35,3	65	130	12,1	12,8
6	ПЦ + ОСВ 850 °С	35,4	70	140	12,3	12,9

Установлено, что при добавлении т/о ОСВ в цемент незначительно повышается нормальная густота цементного теста (с 32,2 % до 35,4 %), но не так интенсивно, как для аналогичного цемента с термоактивированной глиной, поскольку в ОСВ содержится карбонатная составляющая [170], в присутствии которой водопотребность снижается. Сроки схватывания практически не меняются по сравнению с бездобавочным образцом цемента (табл. 4.2, состав № 0). Температура обжига не влияет на изменения нормальной густоты и сроков схватывания, но по-разному влияет на водопоглощение и пористость цементного камня, за счет изменения активности. Так, минимальным водопоглощением (11,0 %) и пористостью (12,1 %) обладает образец с ОСВ, термообработанным при $T = 650$ °С. То есть данный вид добавки позволяет получить более плотный цементный камень, а, значит, он будет меньше подвержен различным видам коррозии.

Так как образцы, обработанные при более высокой температуре, обладают меньшей пуццолановой активностью, а, значит, и в меньшей степени вступают в реакцию с цементом, водопоглощение и пористость для цемента с ними увеличиваются с повышением температуры обжига ОСВ.

Дальнейшее исследование прочности цемента с ОСВ проводили с одним образцом – самым активным, термообработанным при $T = 650$ °С, но вводили

добавку в разном количестве, чтобы определить ее оптимальное содержание (рис. 4.4).

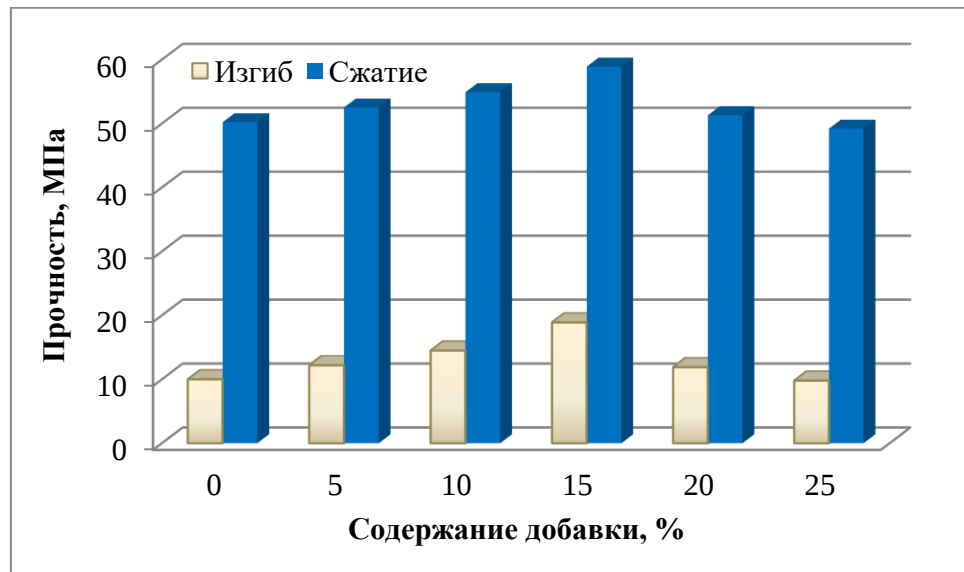


Рисунок 4.4 – Прочность цемента с термообработанным ОСВ при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 28 сутки твердения

Испытания проводили согласно ГОСТ 30744-2001 на стандартных образцах [99]. Установлено, что максимальной прочностью характеризуется состав с содержанием добавки ОСВ в количестве 15 % (18,9 МПа – при изгибе, 58,9 – при сжатии), при дальнейшем увеличении содержания добавки в цементе прочность начинается уменьшаться. При этом добавку допустимо вводить до 20 % с незначительными потерями прочность по сравнению с бездобавочным образцом, прочность которого составляет 10,0 МПа – на изгиб и 50,2 МПа – на сжатие, так как прочность цементного камня с 20-% содержанием ОСВ все еще превышает данные показатели (11,9 МПа – при изгибе, 51,3 МПа – при сжатии). А при введении 25 % ОСВ в цемент, прочность становится ниже прочности бездобавочного.

Также исследована плотность полученных образцов (рис. 4.5), так как данный показатель напрямую связан с прочностью цемента.

Максимальной плотностью $2,345\text{ г/см}^3$ характеризуется образец с содержанием ОСВ в количестве 15 %. При увеличении содержания добавки плотность резко уменьшается, по аналогии с прочностными показателями, так как

чем выше плотность образца, тем выше его прочность за счет меньшей дефектности структуры (меньше пор) [171-172].

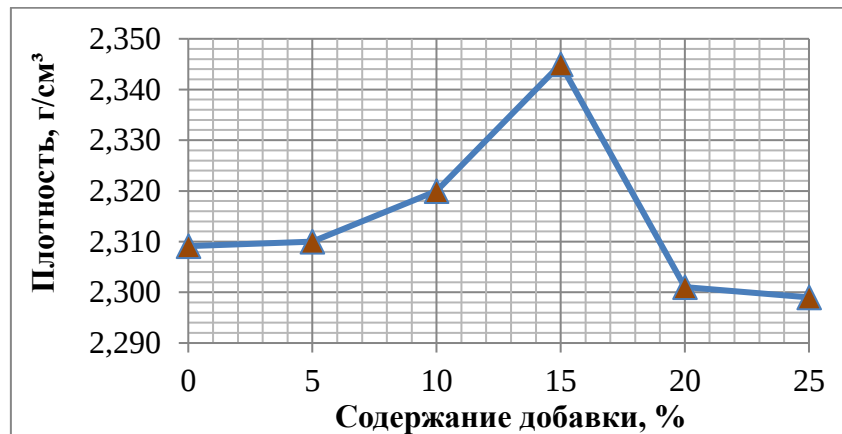


Рисунок 4.5 – Зависимость плотности цемента от содержания ОСВ

Таким образом, осадок сточных вод следует считать перспективной активной минеральной добавкой, которую можно использовать при производстве цемента без потерь прочности при правильной термообработке. Оптимальное содержание ОСВ – 15 % позволяет повысить прочность цемента в 1,8 раз на изгиб и 1,2 раз на сжатие, что объясняется дегидроксилированием алюмосиликатной фазы при высокой температуре подобно глинам со структурой 2:1, а также за счет небольшого количества карбонатной составляющей.

4.3 Потенциал рисовой шелухи, как активной минеральной добавки

Кроме осадка сточных вод, стоит уделить внимание другому виду отходов – рисовой шелухе (РШ). Рис – один из лидеров по производству на российском рынке [173]. Только за 2024 г. собрано более 1,2 млн тонн данной культуры [174]. На различных стадиях его переработки образуется огромное количество твердых отходов – шелуха, солома, мучка [175], из которых, как минимум, 20 % – рисовая шелуха [173]. Большая часть побочных продуктов при производстве риса используется в сельском хозяйстве, но потенциал использования рисовой шелухи в строительстве растет с каждым годом [176]. Использование рисовой шелухи в строительной сфере позволит существенно сократить негативное влияние от свалок рисовых отходов [177].

Рисовая шелуха по своему химическому составу близка к древесине и включает в себя целлюлозу (28–48 %), лигнин (12–16 %) и гемицеллюлозу (23–28

%) [178]. Кроме этого, она содержит значительное количество диоксида кремния (около 20 %) [179]. Однако диоксид кремния в рисовой шелухе отличается от других популярных видов кремнийсодержащего сырья (кварца, кристобалита и др.) тем, что он находится в аморфном состоянии, содержит меньшее количество примесей металлов и является химически более активным.

При сжигании рисовой шелухи образуется зола рисовой шелухи (ЗРШ), которая является источником аморфного реактивного кремнезема [180-181]. Поэтому использование данного отхода в качестве активной минеральной добавки в цемент является перспективным направлением, так как активный кремнезем способен вступать в реакцию с портландитом, образуя дополнительные гидросиликаты кальция, которые уплотняют структуру и ведут к повышению прочности.

Как и любая другая добавка, а в особенности – техногенного происхождения, рисовая шелуха была тщательно исследована различными методами (РФА, ИК, РФЛА), чтобы подтвердить ее эффективность, как активной минеральной добавки.

Рисовая шелуха в исходном состоянии уже содержит аморфный кремнезем в своем составе, что можно наблюдать на рентгенограмме (рис. 4.6).

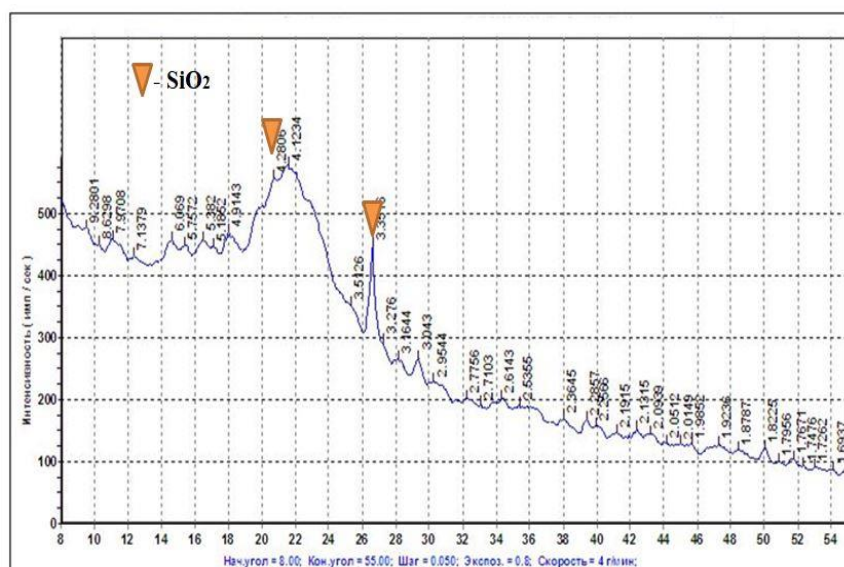


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма рисовой шелухи

Аморфный SiO_2 характеризуется широкой линией (гало) [182] с угловой шириной $2\theta = 20\text{-}24^\circ$. Далее были исследованы два образца – зола рисовой шелухи, полученная обжигом при $T = 600^\circ\text{C}$ (ЗРШ) и зола рисовой шелухи, полученная

пиролизом (в условиях дефицита кислорода) (ПЗРШ). На рентгенограмме ЗРШ (рис. 4.7) отмечено также два максимума, которые относятся к оксиду кремния (21.094° и 26.590°). Но интенсивность второго (26.590°) практически слилась с гало и уменьшилась с 450 имп/сек до 300 им/сек, что может свидетельствовать о начинающихся структурных переходах кварца.

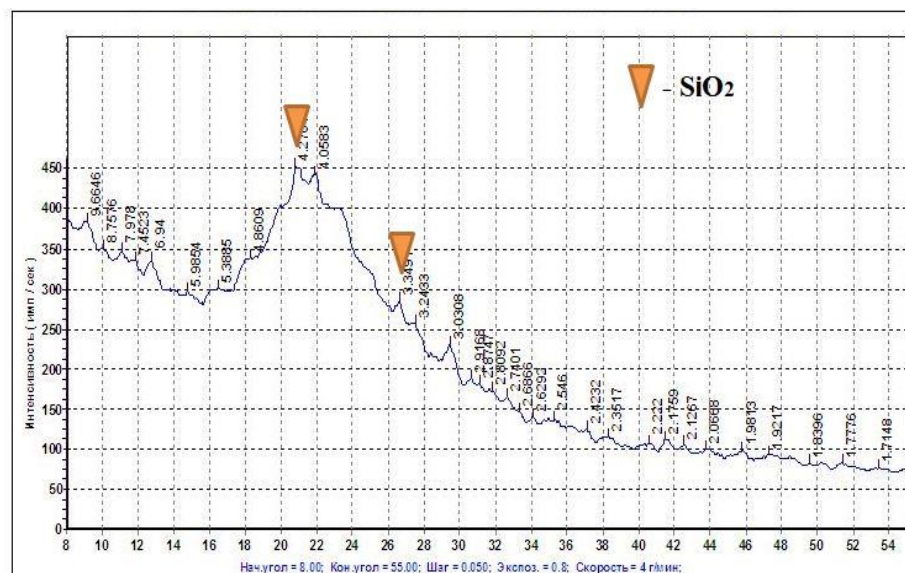


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма ЗРШ

Получить рентгенограмму для ПЗРШ не удалось, зарегистрировано лишь фоновое рассеяние без выраженных максимумов, что соответствует аморфному состоянию вещества [183-184]. А вот с помощью РФЛА удалось получить спектральную картинку для обоих образцов (рис. 4.8-рис. 4.9).

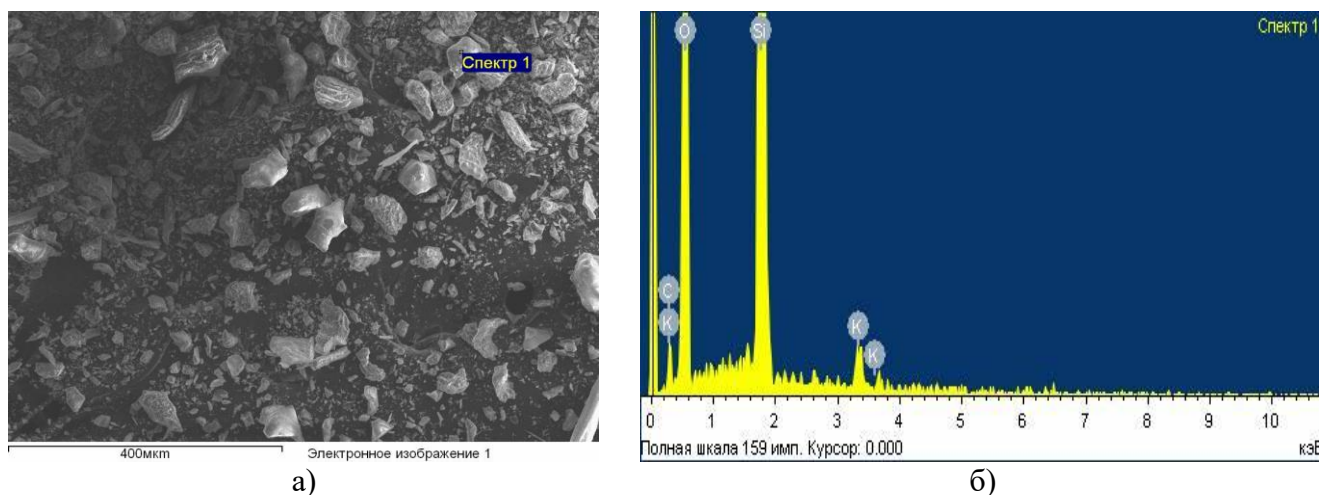


Рисунок 4.8 – РФЛА ЗРШ: а – микрофотография, б – спектральная картина

Зола рисовой шелухи содержит кремний, кислород, остаточный углерод и калий. По интенсивности спектральных колебаний можно сделать вывод, что

содержание углерода незначительно и не должно негативно влиять на активность образца [185].

Несколько иная картина у образца ПЗРШ (рис. 4.9). Интенсивность спектра углерода вдвое выше, чем для образца ЗРШ (рис. 4.6), что может свидетельствовать о большей загрязненности образца, полученной пиролизом, что подтверждается и другими исследованиями [177, 186]. В остальном, значимых отличий в условиях обжигах не наблюдается.

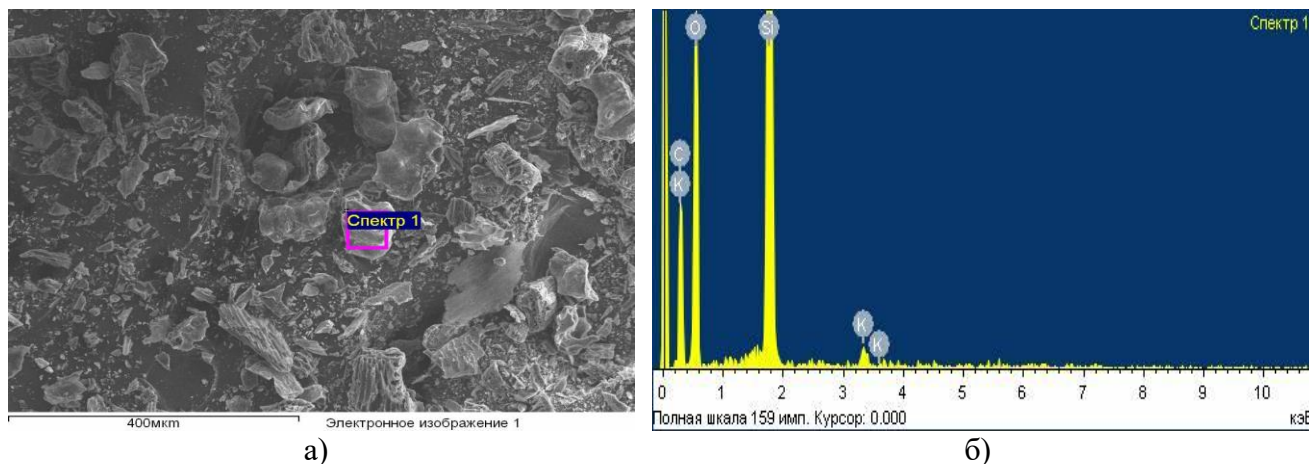


Рисунок 4.9 – РФЛА ПЗРШ: а – микрофотография, б – спектральная картина

Таким образом, уже на данном этапе можно предположить, что наибольшей активностью может обладать зола рисовой шелухи, так как она содержит в большем количестве аморфного кварца и в меньшем – примесные элементы, в отличие от двух других образцов.

Чтобы подтвердить данное предположение, проведен анализ отходов с помощью ИК-спектроскопии. Для рисовой шелухи характерны колебания метильной (CH_3) и метиленовой (CH_2) групп [187], которые можно наблюдать на рис. 4.10. Полосы поглощения в области $2920,15 \text{ см}^{-1}$, $1421,42 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям метиленовой группы, а полоса в области $2850,99 \text{ см}^{-1}$ – к метильной [188]. Кроме того, присутствует колебание $1649,20 \text{ см}^{-1}$, которое следует отнести к органической карбонильной группе (C=O), относящиеся к лигнину и целлюлозе. Характерные колебания кремнезема [189] фиксируются в областях $1082,49$, $798,55$ и $470,19 \text{ см}^{-1}$. За связанные водородной связью ОН-группы отвечает колебание в области $3410,56 \text{ см}^{-1}$, а за свободные – $1515,31$ и $1376,37 \text{ см}^{-1}$ [188].

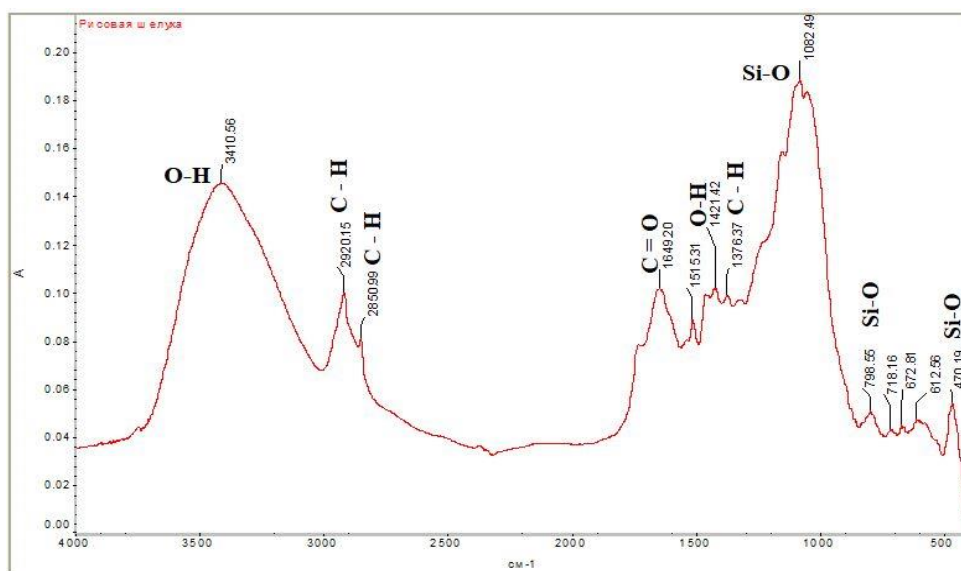


Рисунок 4.10 – ИК-спектрограмма исходной рисовой шелухи

После термообработки (рис. 4.11) все органические полосы поглощения исчезают, остается лишь полоса поглощения О-Н (3434,07 см⁻¹) и три высокоинтенсивные полосы Si-O (1094,69, 800,12 и 468.06 см⁻¹).

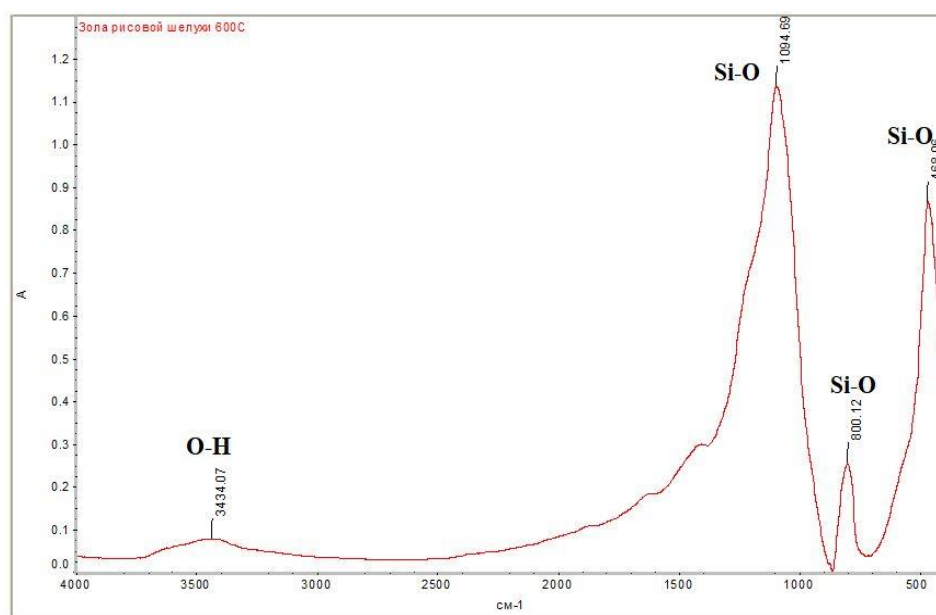


Рисунок 4.11 – ИК-спектрограмма ЗРШ

ИК-спектрограмма золы рисовой шелухи (рис. 4.11), полученная пиролизом, качественно не отличается от ИК-спектрограммы ЗРШ. Но отличия все-таки есть. Так, например, кремне-кислородные полосы поглощения резко уменьшаются по своей интенсивности (проценту пропускания). Со 120 % до 32 % для полосы в области 1050-1110 см⁻¹, а также полосы смещаются вправо, что может свидетельствовать о наличии остаточной кристаллической фазы кварца [190]. Как

известно, чем выше процент пропускания, тем больше пуццолановая активность изучаемой добавки [44].

Таким образом, изучив отход рисовой шелухи различными методами, можно сделать вывод, что самый высокий потенциал, как у пуццолановой добавки, у золы рисовой шелухи, полученной при 600 °С. При этом рисовая шелуха и шелуха, полученная пиролизом, также содержат аморфный кремнезем, но в меньшей степени, поэтому могут быть использованы в качестве АМД в цемент в ограниченном количестве.

4.4 Пуццолановая активность рисовой шелухи и ее влияние на свойства цемента

Согласно ряду исследований, зола рисовой шелухи способна улучшать свойства цемента, так, например, повышается устойчивость к внешним воздействиям, долговечность, снижается коэффициент теплопроводности, при этом данный вид добавки может приводить к снижению удобоукладываемости, поэтому следует использовать суперпластификаторы [191-192].

Чтобы отнести данный вид отходов к техногенным пуццолановым добавкам, необходимо оценить их активность. Пуццолановая активность определялась ускоренным методом в 24 ч по [97] и классическим способом в течение 30 сут по [96] (рис. 4.12).

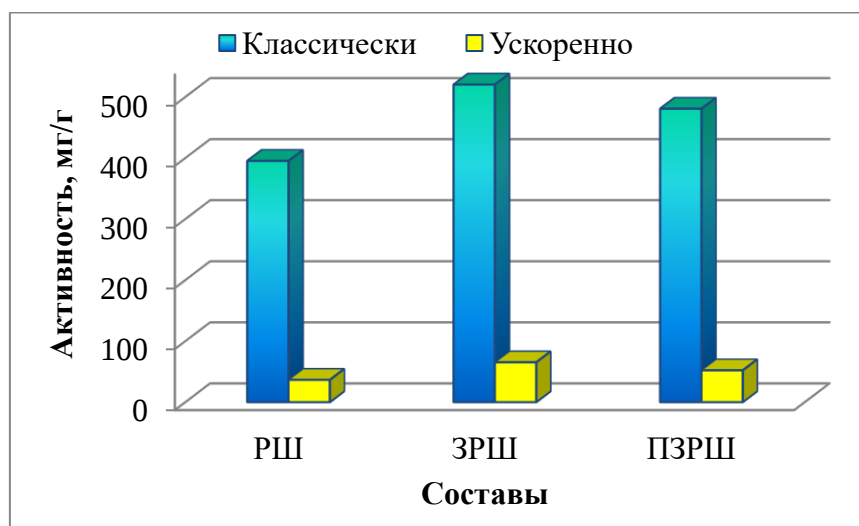


Рисунок 4.12 – Пуццолановая активность отходов рисовой шелухи

Установлено, что все добавки обладают пуццолановой активностью, даже исходная рисовая шелуха – 36,5 мг/г (ускоренно) и 395,2 мг/г (классически). При

этом максимальной активностью характеризуется зола рисовой шелухи – 65,2 мг/г и 520,2 мг/г (ускоренно и классически соответственно), что почти вдвое больше, чем для исходной рисовой шелухи. Зола рисовой шелухи, полученная пиролизом, также обладает пуццолановой активностью, но меньшей, по сравнению с золой (52,1 мг/г – ускоренно и 480,6 мг/г – классически). Полученные данные коррелируются с представленными данными по структурно-фазовому составу, полученному с помощью РФА, РФЛА и ИК. Интенсивность спектров поглощения Si-O для ЗРШ согласно ИК была максимальной.

Так как отходы рисовой шелухи определенно способны связывать портландит в цементной системе, на следующем этапе изучены свойства цемента с данными видами добавок.

Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста с добавками изучались с пластификатором (пласт.) и без него (табл. 4.3), так как на основе теоретических данных известно, что удобоукладываемость без пластифицирующего агента может существенно ухудшаться [192].

Таблица 4.3 – Свойства цементного теста с отходами РШ

№	Состав	Нормальная густота, %		Сроки схватывания, мин			
		без пласт.	с пласт.	начало		конец	
				без пласт.	с пласт.	без пласт.	с пласт.
1	Портландцемент без добавок (ПЦ)	32,2	-	45	-	120	-
2.1	ПЦ + 5 % РШ	35,8	30,8	55	45	140	125
2.2	ПЦ + 10 % РШ	38,2	33,2	75	65	150	135
2.3	ПЦ + 15 % РШ	42,1	37,1	85	75	175	160
2.4	ПЦ + 20 % РШ	45,6	40,6	110	100	185	170
2.5	ПЦ + 25 % РШ	48,5	43,5	140	130	195	180
3.1	ПЦ + 5 % ЗРШ	36,1	31,1	70	60	135	120
3.2	ПЦ + 10 % ЗРШ	38,5	33,5	80	70	155	140
3.3	ПЦ + 15 % ЗРШ	42,3	37,3	95	85	175	160
3.4	ПЦ + 20 % ЗРШ	45,9	40,9	110	100	195	180
3.5	ПЦ + 25 % ЗРШ	48,8	43,8	130	120	210	195
4.1	ПЦ + 5 % ПЗРШ	37,5	32,5	55	45	140	125
4.2	ПЦ + 10 % ПЗРШ	41,9	36,9	65	60	155	140
4.3	ПЦ + 15 % ПЗРШ	43,5	38,5	75	65	170	155
4.4	ПЦ + 20 % ПЗРШ	45,4	40,4	95	85	190	175
4.5	ПЦ + 25 % ПЗРШ	47,9	42,9	120	110	200	185

Нормальная густота цементного теста со всеми видами отходов РШ действительно увеличивается. Чем выше концентрация отхода (от 5 до 25 %) по

отношению к цементу, тем больше требуется воды для затворения, что связано с заполнением пространства между частицами цемента тонкодисперсными частицами рисовой шелухи [192-193].

В результате чего образуются многочисленные коагуляционные контакты, сокращается объем свободной воды, которая определяет текучесть системы. Это ведет к уменьшению капиллярной пористости цементного камня с одновременным увеличением количества гелевых пор [192]. Кроме того, пористая структура рисовой шелухи позволяет ей поглощать свободную воду во время смешивания, что также влияет на увеличение нормальной густоты смеси [193].

Чтобы снизить водопотребность, вводили пластифицирующую добавку до 0,5 масс. %, тем самым, уменьшая пористость и сокращая сроки схватывания цемента, чего и удалось добиться для всех составов. Рекомендуется вводить поликарбоксилатный пластификатор для составов с содержанием 5-10 % РШ, ЗРШ и ПЗРШ в количестве 0,1 масс. %, для 15 % масс. – 0,3 масс. % и для 20-25 % масс. добавок – 0,5 масс. %.

Далее оценивалось влияние отходов рисовой шелухи на прочность цемента (рис. 4.13).

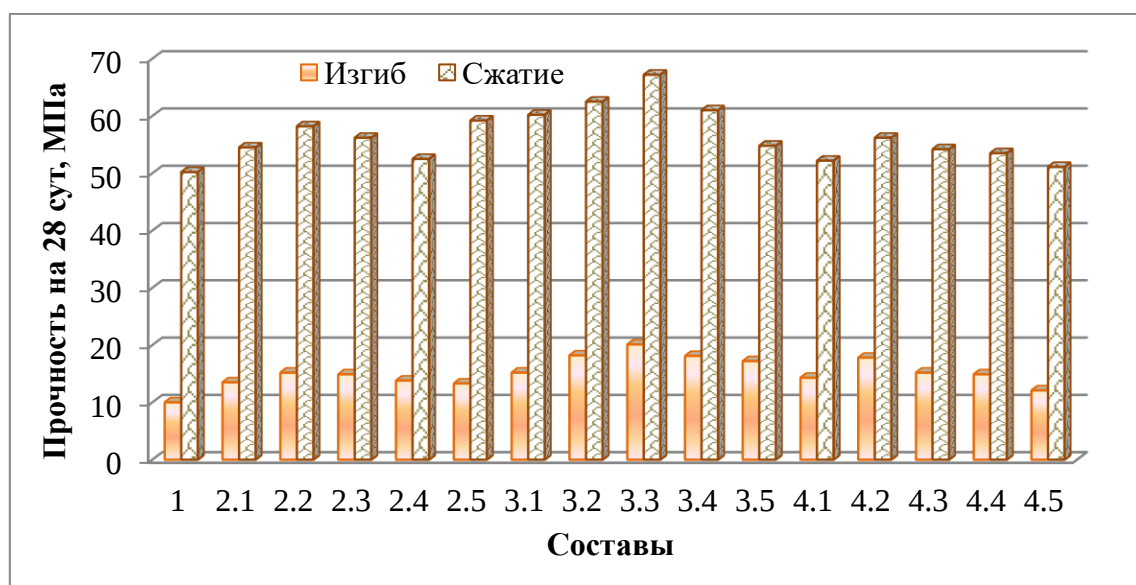


Рисунок 4.13 – Прочность стандартных образцов цемента с отходами рисовой шелухи на 28 сутки твердения (составы согласно табл. 4.3)

Прочность цемента с отходами рисовой шелухи оценивали на стандартных образцах размером 40×40×160 мм, во все составы, кроме бездобавочного (рис. 4.13,

состав 1), была введена пластифицирующая добавка. Установлено, что для достижения максимальной прочности, как на сжатие, так и на изгиб, рисовую шелуху необходимо вводить до 10 % включительно (рис. 4.13, состав 2.2) – прочность на изгиб 15,2 МПа, на сжатие – 58,2 МПа. Для золы рисовой шелухи предельная концентрация – 15 %: прочность на изгиб – 20,1 МПа, на сжатие – 67,2 МПа, для золы рисовой шелухи, полученной пиролизом – 10 %: прочность на изгиб – 17,8 МПа, на сжатие – 56,2 МПа. При этом введение большего количества добавок уменьшает прочность цемента незначительно и все еще превышает (или равно) показатели, полученные для бездобавочного цемента, что связано с развитой пуццолановой активностью добавок. Снижение показателей прочности связано как с дисперсностью добавок, так и с их пористостью, а также с содержанием портландита в исходном бездобавочном цементе (до 15 %). Поэтому предельное количество добавки, которое способно увеличить прочность цемента не такое высокое, как могло бы ожидаться. Если использовать другие марки цемента, в которых после гидратации и твердения содержание портландита будет выше, вероятно, количество вводимой добавки также можно увеличивать.

Для составов с максимальной прочностью изучена способность противостоять сульфатной коррозии (табл. 4.4), а также исследована стойкость к низким температурам (рис. 4.14).

Таблица 4.4 – 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

Установлено, что все составы слабо подвержены сульфатной коррозии (табл. 4.4), так как коэффициент стойкости (K_c) больше 0,9. Отходы рисовой шелухи влияют на пористость цементного камня подобно кальцинированным глинам, что подробно рассмотрено в Главе 1. За счет взаимодействия активного оксида кремния с портландитом, структура цементного камня уплотняется, количество пор уменьшается, поэтому глубинному разрушению образцы практически не

подвергаются. Наиболее эффективно себя проявила добавка зола рисовой шелухи, которая повышает коэффициент стойкости до 0,92.

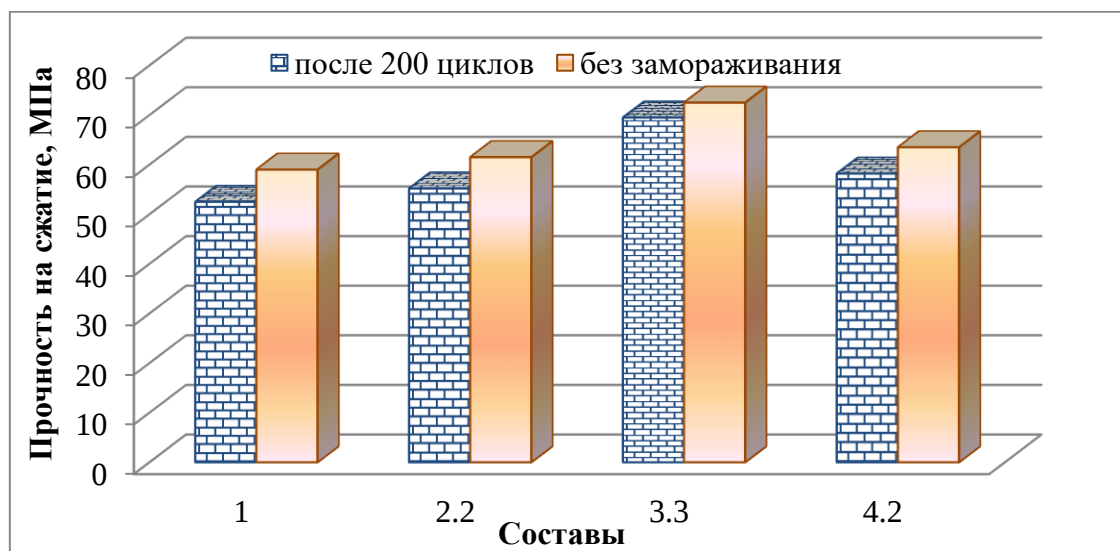


Рисунок 4.14 – Морозостойкость цементного камня с отходами РШ (составы по табл. 4.4)

При этом зола рисовой шелухи благоприятно влияет и на показатель морозостойкости цемента. Прочность состава 3.3 (рис. 4.14) продолжает повышаться даже после 20 циклов замораживания и оттаивания, что также подтверждает данные по сульфатной коррозии. Снижение прочности составляет всего 4,1 % по сравнению с образцом, который хранился в нормальных условиях в течение 6 мес. Другие две добавки – рисовая шелуха и зола, полученная пиролизом, также позволяют сохранять высокую прочность цементного камня, потери прочности составили 10,2 % для состава 2.3 и 8,3 % для состава 4.4 (рис. 4.14).

4.5 Выводы

1. Разработаны новые составы портландцемента с техногенными пуццолановыми добавками, так называемыми дополнительными вяжущими материалами – термообработанным осадком сточных вод и отходами рисовой шелухи. Доказана их эффективность в качестве 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.

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

3. 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.

4. Рисовая шелуха – одна из перспективных добавок в строительстве, которая обладает активностью еще до какой-либо термической активации. После термической обработки органическая составляющая рисовой шелухи разлагается, а SiO₂ остается в аморфном состоянии, что позволяет получить пуццолановые добавки средней активности (65,2 мг/г).

5. Наибольшей эффективностью характеризуется зола рисовой шелухи, полученная при T = 600 °С в течение 1 ч. С помощью ЗРШ, введенной в цемент в количестве 15 %, можно достичь не только высоких показателей прочности, но и получить долговечный материал, который не подвержен сульфатной коррозии и противостоит резким перепадам температур.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ПУТЕМ ПИЛЛАРИРОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

5.1 Взаимосвязь структурных типов глин и их пуццолановой активности

С каждым годом нарастает потребность в разработке новых эффективных добавок, которые смогут стать альтернативой портландцементному клинкеру, на производство которого, как известно, уходит много энергии и средств [193-195].

В последние годы, особую популярность обрели термообработанные или кальцинированные глины. При взаимодействии с портландцементом они образуют дополнительное количество гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, за счет взаимодействия активных оксидов кремния и алюминия в составе глин с гидроксидом кальция, который образуется при гидратации цемента [4, 29, 196-198].

Несмотря на то, что природные алюмосиликаты довольно обширно используются по всему миру для самых разных целей, в том числе, как сырьевой материал для производства цемента, а каолиновые глины – для производства метакaoлина, изучение свойств и методов обработки данных материалов продолжаются повсеместно. Дело в том, что состав и структура алюмосиликатов разнообразны и зависят, в первую очередь, от месторождения сырья. Зачастую, даже на одном месторождении, в одном карьере, состав глины может существенно изменяться в зависимости от места отбора пробы. Кроме того, у них разное строение и структурные элементы (СЭ). СЭ, слагающие глинистые породы, взаимодействуют между собой не по всей межфазной поверхности, а только в местах их наибольшего сближения – контактов. Число и характер контактов – одна из важнейших структурных характеристик пород, обуславливающих их структурную связность [131]. Обычно контакты между СЭ подразделяют по их геометрии и выделяют три типа (рис. 5.1): *базис-базис* (рис. 5.1 – а), *базис-скол* (рис. 5.1 – б) и *скол-скол* (рис. 5.1 – в). Геометрия контакта влияет на прочность, а, значит, и на структурную связность породы, то есть определяет площадь контактного взаимодействия.

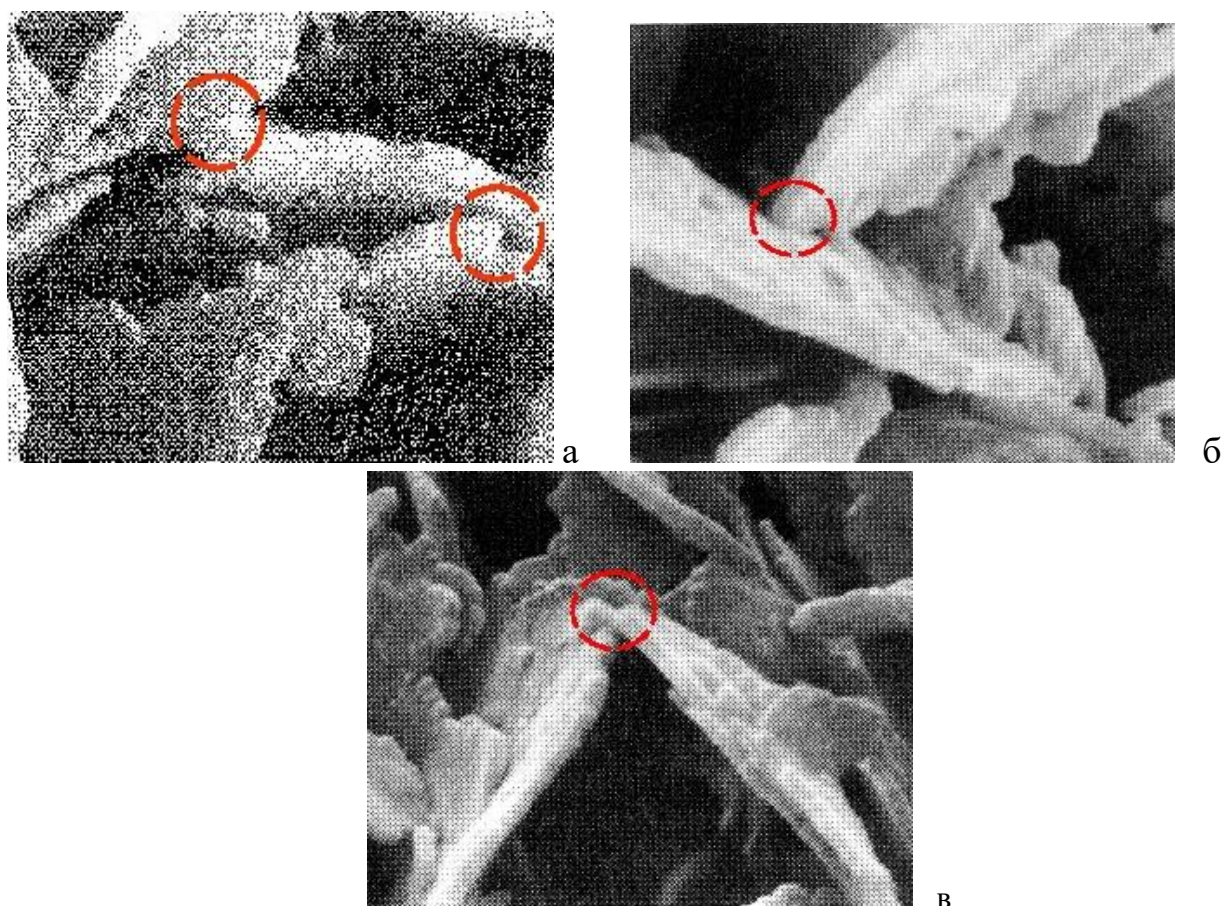


Рисунок 5.1 – Виды контактов структурных элементов глин:
а – базис-базис, б – базис-скол, в – скол-скол по [131]

Кроме того, следует учитывать характер контактных взаимодействий, которые могут быть *коагуляционными* – преобладают у молодых глинистых осадков и слабоуплотненных глин, после разрушения способны быстро восстанавливаться; *переходными* – преобладают у водонасыщенных пород, способны гидратироваться и переходить в коагуляционные контакты при увлажнении породы; *фазовыми* – преобладают у сильноуплотненных сцементированных глин, аргиллитов и алевролитов, необратимы по отношению к воде: породы с такими контактами не теряют прочности и не пластифицируются при увлажнении.

В природных глинистых образованиях часто преобладает один из выделенных типов контактов. Вместе с тем широко распространены разновидности глинистых пород, у которых одновременно развито два типа контактов (например, коагуляционный и фазовый, коагуляционный и переходный, переходный и фазовый).

Глинистые минералы относятся к слоистым и слоисто-ленточным силикатам алюминия, железа, магния [200]. В основе кристаллического строения глинистых минералов лежат два типа структурных сеток. Первый сформирован кремнекислородными тетраэдрами, состоящими из атома кремния (в центре тетраэдра) и четырех равноудаленных атомов кислорода, три из которых образуют основание тетраэдра, а четвертый является вершиной. Другой тип структурной сетки сформирован октаэдрами, состоящими из шести атомов кислорода и гидроксидов. В центре октаэдров находятся атомы алюминия, железа и магния. Атомы кислорода образуют одну, а гидроксиды – другую крышки октаэдра, между которыми находится катион.

Структурный слой глинистых минералов может состоять из двух (тетраэдрической и октаэдрической), трех (двух тетраэдрических и октаэдрической) и четырех (двух тетраэдрических и двух октаэдрических) сеток. Характер структурного слоя является важнейшим классификационным признаком глинистых минералов. В зависимости от строения элементарного слоя выделяют несколько типов глинистых минералов: минералы со структурным слоем 1:1, 2:1, 2:1:1. Кроме того, в природе широко распространены так называемые смешаннослойные минералы, структура которых образуется упорядоченным или неупорядоченным чередованием двух или нескольких типов слоев.

В пределах каждого типа глинистых минералов в зависимости от характера взаимодействия структурных слоев и заполнения межслоевого пространства выделяют группы глинистых минералов (рис. 5.2).

Так, среди минералов со структурным слоем типа 1:1 выделяется группа каолинита (*каолинит* и *галлуазит*) (рис. 5.2, а); среди минералов со слоем типа 2:1 – группа смектитов (*монтмориллонит*) (рис. 5.2, б), гидрослюда (*гидрослюда* и *глауконит*) и вермикулит; среди минералов со слоем типа 2:1:1 – группа хлорита (рис. 5.2, в).

Все минералы со смешанным чередованием слоев объединяют в одну минеральную группу смешаннослойных, так же как все минералы со слоисто-ленточной структурой – в группу палыгорскита-сепиолита. В природе около 70 % всех глин – смешаннослойные. Наиболее часто встречается смешанное сочетание

слоев гидрослюда и монтмориллонита, хлорита и вермикулита, гидрослюда и монтмориллонита, хлорита и вермикулита, гидрослюда и хлорита, монтмориллонита и вермикулита, монтмориллонита и хлорита. Известны также образования, которые, вероятно, представляют собой переслаивание слоев хлорита и каолинита, монтмориллонита и каолинита.

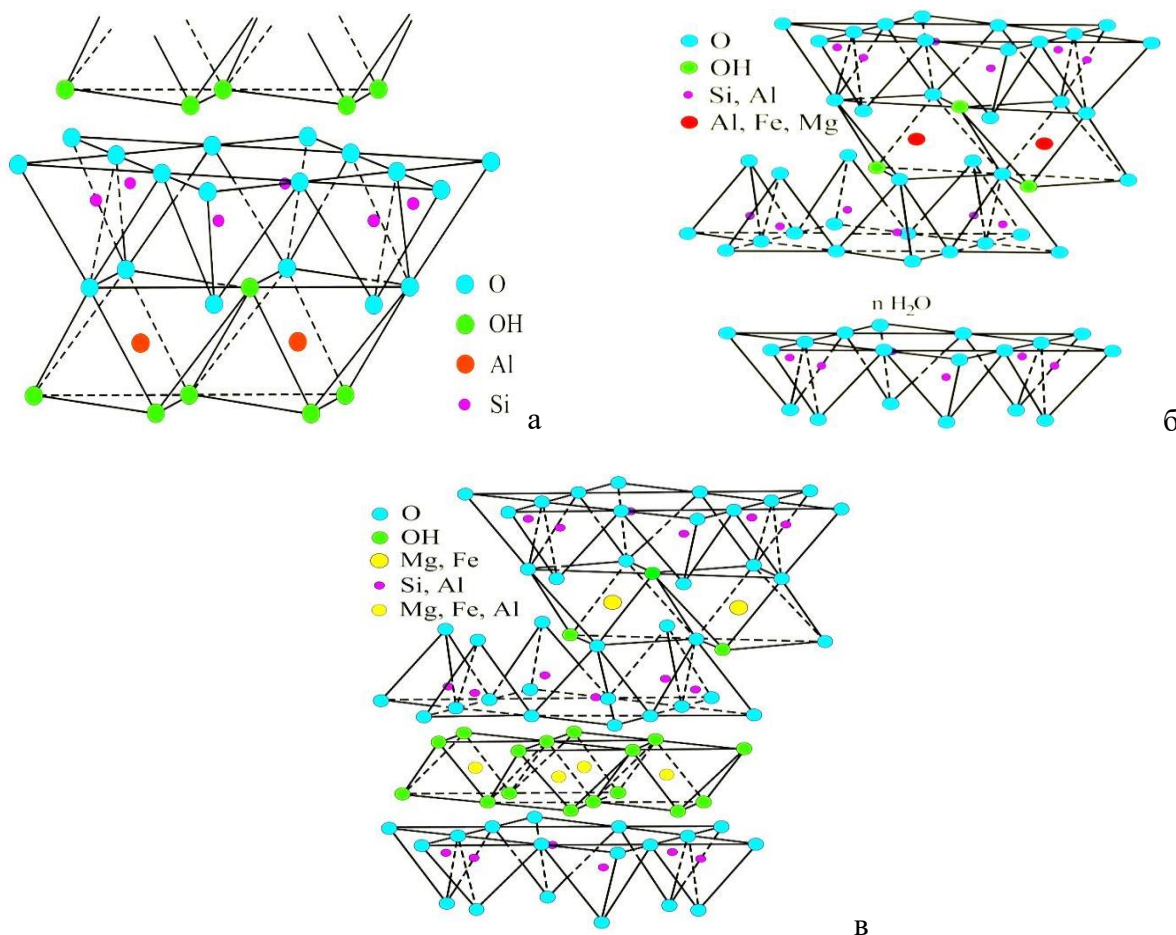


Рисунок 5.2 – Строение глинистых минералов:
а – каолинита, б – монтмориллонита, в – хлорита

5.2 Пилларирование – способ термоактивации глин

Основываясь только на этом, можно сделать вывод, что структура, форма и свойства алюмосиликатов разнообразны и для каждого конкретного случая необходимо подбирать свои способы обработки – температуру и время обжига, активаторы (растворы солей и гидроксидов различной природы и концентрации) и др. Кроме того, для конкретных задач не подходят алюмосиликаты типа 1:1, то есть каолиновые глины, хотя они, до определенного времени считались самыми активными и высокоэффективными пуццолановыми добавками [201]. Например, каолинит хуже подвергается *пилларированию* – частному случаю

интеркалирования, при котором осуществляется внедрение неорганических соединений в межслоевое пространство [68, 202-203], что связано с его структурой 1:1. А вот алюмосиликаты типа 2:1 отлично подходят для этих целей, хуже – 2:1:1. Пилларирование, иначе – процесс модификации глин при высоких температурах, который позволяет внедрить неорганические соединения в межслоевое пространство, то есть расширить его и повысить сорбционную способность глин, а, значит, поглощение гидроксида кальция такими добавками должно существенно увеличиться.

Независимо от частных особенностей, процесс модифицирования можно свести к трём основным стадиям: 1) гидролиз ионов металлов с образованием полиядерных гидроксокомплексов (ПЯГК) – пилларирующий раствор, 2) ионный обмен, 3) термообработка модифицированного материала [44]¹⁰ (рис. 5.3).

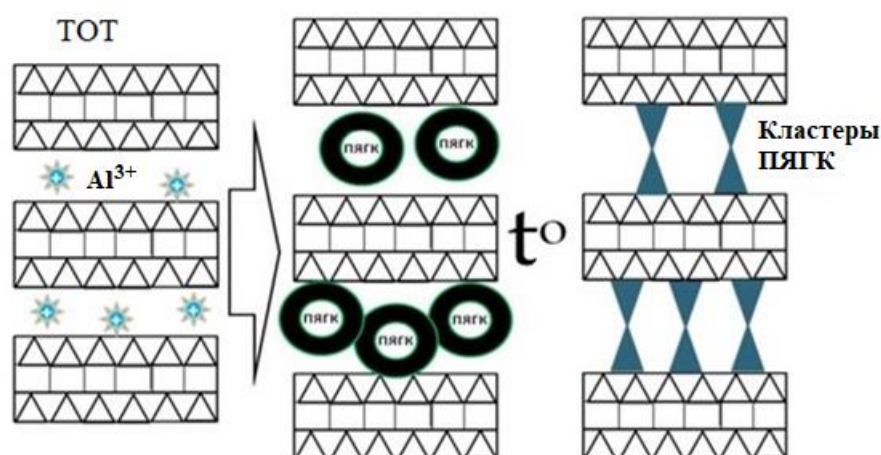


Рисунок 5.3 – Схема пилларирования с образованием «подпорок» ПЯГК при термообработке алюмосиликатов по [44]

В водных растворах слоистый алюмосиликат набухает, происходит увеличение расстояния между слоями. Пилларирующий раствор может быть любого состава, поскольку к полимеризации в результате гидролиза и образованию ПЯГК способны практически все ионы переходных металлов, заряд которых больше или равен двум [68].

После ионного обмена, модифицированный материал промывают, сушат и прокаливают (нагревают при определенной температуре с заданной

¹⁰ Смольская Е.А., Потапова Е.Н., Корчунов И.В., Сивков С.П. Свойства геополимерного цемента на основе термоактивированных глин // Цемент и его применение, 2024. № 1. С. 50 – 54.

изотермической выдержкой). Согласно данным, полученным Коньковой Т.В.: «Термическая обработка сопровождается дегидратированием и дегидроксилированием внедренных полигидроксокатионов, в результате чего, в межслоевом пространстве алюмосиликата образуются металлоксидные кластеры (столбы или пиллары), прочно связанные с алюмосиликатными слоями глины кислородными мостиками. Эти кластеры будут препятствовать сближению слоев, образуя устойчивую двухмерную микропористую структуру, в которой межслоевое расстояние в значительной степени увеличено по сравнению с исходным материалом» [68].

Кроме того, материал становится очень пористым, образуются микро- и макропоры, происходит расслоение алюмосиликатных слоев, что также повлияет на пуццоланическую активность глин.

Рассмотрены три вида глин с разным структурным типом, в которых преобладает один из минералов – каолинит (1:1), монтмориллонит (2:1) и хлорит (2:1:1). На первом этапе все алюмосиликаты изучены с помощью рентгенофазового анализа (рис. 5.4-5.6).

Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – низкотемпературная γ – форма, тонкодисперсный природный минерал [168], образующийся при выветривании под влиянием воды и углекислоты горных пород, богатых полевыми шпатами и слюдами, в природе образует залежи каолиновых глин [168]. Характерным высокоинтенсивным пиком на рентгенограмме для каолинита является кривая в диапазоне от 10° до 12° с межплоскостным расстоянием (d) равным 7,1-7,2 Å (рис. 5.4).

На дифференциально-термической анализе наблюдается выделение конституционной воды с разрушением кристаллической решетки в диапазоне температур от 480 до 590 °C (эндотермический эффект), а при температуре более 950 °C начинается кристаллизация аморфного кремнезема или образование муллита (экзотермический эффект) [168, 205]. К основным дифракционным отражениям каолинита относятся – 7,29 Å, 3,37 Å, 2,35 Å (см. рис. 5.4).

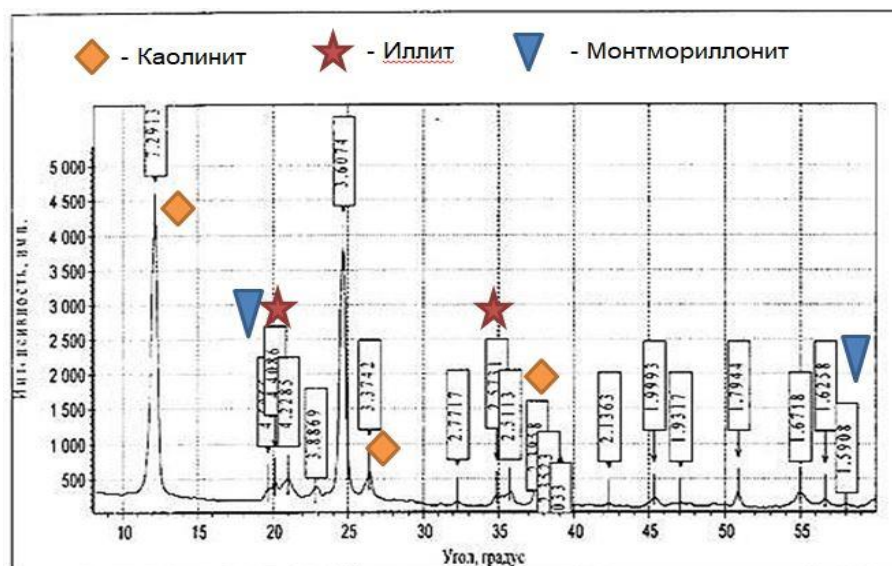


Рисунок 5.4 – Рентгенограмма каолинитовой глины

Структура монтмориллонита $((\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O})$ близка к пиррофиллиту. Соотношение $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ в монтмориллоните может колебаться от 3,5 до 5, иногда достигает 8-9 и больше [168]. В природе встречается в виде плотных, землистых, скрытокристаллических масс, залежей бентонитовых глин, в илистой фракции почв и т.д. [168].

Характерные дифракционные отражения для монтмориллонита находятся в диапазоне от 19° до 25° с межплоскостным расстоянием равным от 4,4 до 4,6 Å, а также в области от 30° до 37° с межплоскостным расстоянием равным от 2,5 до 2,6 Å [168]. На рис. 5.5 можно наблюдать пики иллита с межплоскостным расстоянием равным 4,53 Å, 2,58 Å и 1,54 Å.

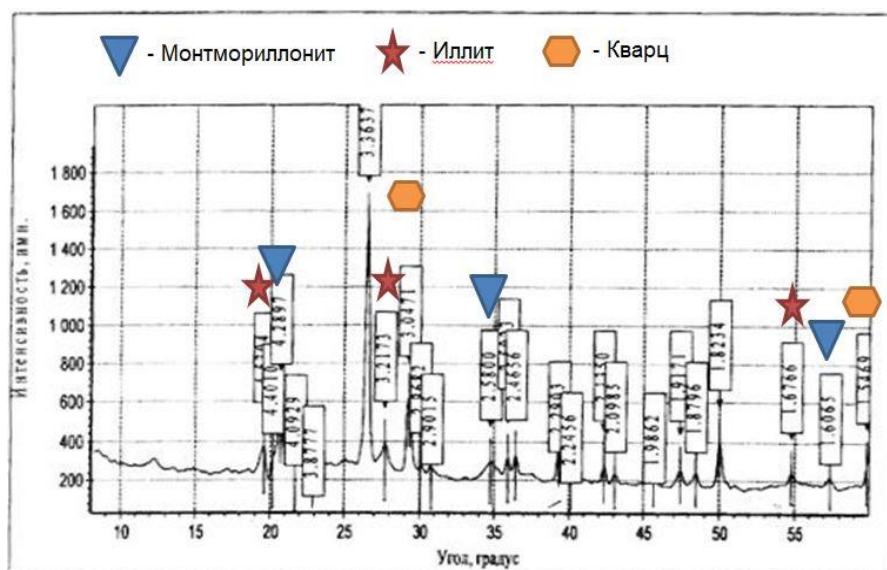


Рисунок 5.5 – Рентгенограмма монтмориллонитовой глины

При этом на дериватограмме фиксируются эндотермические пики в области температур от 100 °С до 860 °С, которые будут относиться к удалению межпакетной воды (200-235 °С), конституционной (500-760 °С), а также к разрушению кристаллической решетки (800-860 °С). А при температуре 900-1000 °С начнется образование нового соединения (спекание, экзотермический эффект) [168].

Иллит $(\text{KAl}_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ – гидрослюда, промежуточное образование между мусковитом и каолинитом [168]. Характерный пик в области от 8 ° до 10 °. Сильные иллитовые пики наблюдаются на рис. 5.6 с межплоскостным расстоянием равным 9,95 Å, 4,43 Å, 3,34 Å. На дериватограмме будут наблюдаться эндотермические пики в области от 530 °С до 1000 °С, которые относятся к удалению воды, а разрушение кристаллической решетки начнется только при $T = 1035$ °С и выше.

Алюмосиликат (рис. 5.6) является смешаннослойным, как и все другие алюмосиликаты.

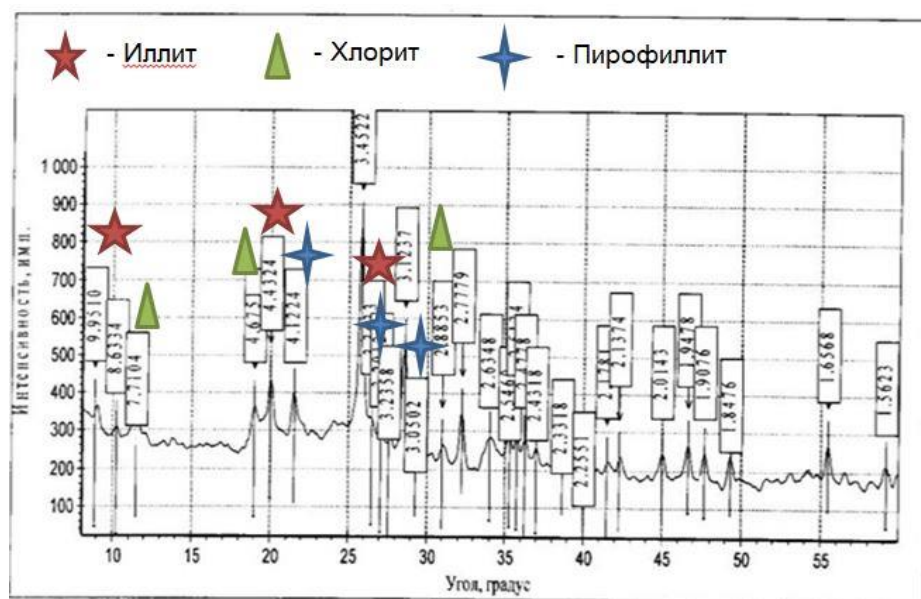


Рисунок 5.6 – Рентгенограмма иллитово-хлоритовой глины

Так как гидрослюды, в том числе иллит, со временем могут преобразоваться в хлориты, на рентгенограмме наблюдаются пики, относящиеся к хлоритам. *Хлориты* – водные силикаты алюминия, магния, железа, хрома сложно и переменного состава [168]. На рентгенограмме можно наблюдать характерные

дифракционные отражения в области от 10° до 13° с $d = 7,71 \text{ \AA}$, $4,67 \text{ \AA}$, $2,88 \text{ \AA}$ (см. рис. 5.6).

Кроме качественного рентгенофазового анализа проведен условный количественный анализ, где за абсолютную единицу исчисления (1 часть из 3) берется один из трех минералов, интенсивность которого минимальна и рассчитываются все остальные.

Так, каолинистая глина, помимо минерала каолинита содержит иллит и монтмориллонит, присутствующие в глине (см. рис. 5.4). Согласно проведенному условному расчету, в данной глине содержание каолинита 91,5 %, иллита – 4,6 %, монтмориллонита – 3,9 % (табл. 5.1). Следует обратить внимание, что на всех трех рентгенограммах исключен самый интенсивный пик, относящийся к β -кварцу. Все алюмосиликаты сильно «запесочены», поэтому оценка проводилась без учета данного минерала.

Таблица 5.1 – Условное содержание минералов в каолинистой глине

Название минерала	Иллит	Каолинит	Монтмориллонит
Интенсивность по РФА, %	4,9	100,0	4,2
Часть	1,2	23,8	1
Содержание, %	4,6	91,5	3,9

Монтмориллонитовая глина характеризуется большим содержанием минерала монтмориллонита в алюмосиликате – более 50 % (табл. 5.2). Но, как описывалась выше, почти все алюмосиликаты являются смешаннослойными, с разным химико-минералогическим составом, поэтому в составе присутствует также минерал со структурной сеткой 2:1 – иллит (21,1 %). Третьим преобладающим минералом является кварц – 28,1 %.

Таблица 5.2 – Условное содержание минералов в монтмориллонитовой глине

Название минерала	Иллит	Кварц	Монтмориллонит
Интенсивность по РФА, %	5,2	6,9	16,6
Часть	1	1,33	2,4
Содержание, %	21,1	28,1	50,8

Иллит-хлоритовая глина является представителем алюмосиликатов со структурной сеткой 2:1:1 (за счет хлорита). Так как иллиты со временем способны переходить в гидрослюда в процессе *эпигенеза* [204-207], встретить в природе алюмосиликаты с содержанием хлоритов в количестве более 50 % очень сложно

[208-209]. Поэтому в массовом производстве изделий из глины чаще всего используются алюмосиликаты со структурным типом 2:1, как самые распространенные. Тем не менее, для сравнения характеристик и подтверждения данных о том, что самыми подходящими для процесса пилларирования являются глины со структурой 2:1, исследованы все три распространенных типа – 1:1, 2:1 и 2:1:1 (хотя и смешанного типа: 2:1 + 2:1:1).

Так, иллит-хлоритовая глина содержит 41,2 % иллита, 26,6 % хлорита и 32,2 % пиррофиллита (табл. 5.3). Пиррофиллит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который содержится в иллит-хлоритовой глине – еще один слоистый алюмосиликат, относящийся к структурному типу 2:1, схожий с монтмориллонитом.

Таблица 5.3 – Условное содержание минералов в иллит-хлоритовой глине

Название минерала	Иллит	Пиррофиллит	Хлориты
Интенсивность по РФА, %	21,8	17,0	14,03
Часть	1,55	1,21	1
Содержание, %	41,2	32,2	26,6

По результатам проведенного рентгенофазового анализа (рис. 5.4-5.6) можно уже сделать вывод, что все глины относятся к смешаннослойным, в которых преобладает тот или иной структурный тип.

В природе также самыми распространенными и доступными являются глины со структурой 2:1 (монтмориллонитовая, пиррофиллитовая, иллитовая группы), что подтверждается литературными данными [205-206, 210] (рис. 5.7).

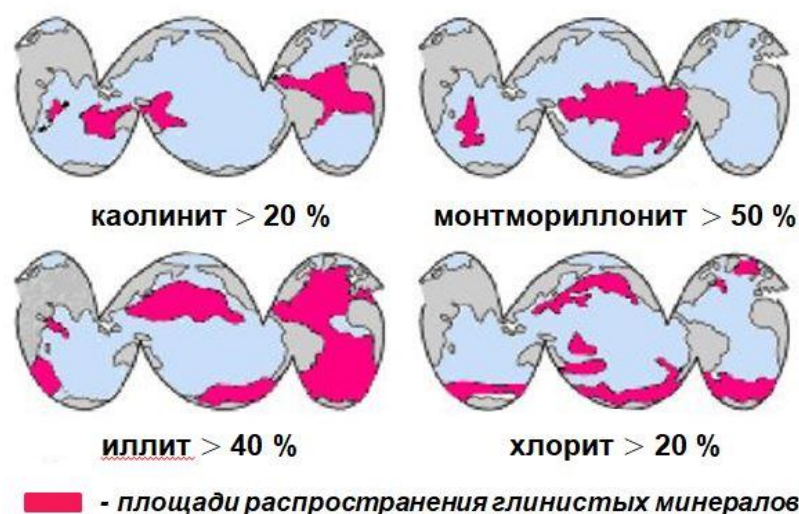


Рисунок 5.7 – Распространение глинистых минералов в океане по [207]

Анализ рисунка показывает, что меньше всего в природе встречаются глины типа 1:1 (каолинитовые, 20 %) и 2:1:1 (хлоритовые, 20 %). Более 40 % занимают отложения монтмориллонитовых и иллитовых глин со структурой 2:1. Что подтверждает актуальность проводимых исследований.

Также алюмосиликаты были изучены с помощью ДТА. Дифференциально-термический анализ позволил наиболее точно определить температуру разложения глинистых минералов до аморфного состояния или температуру их активации. Так как все глины смешаннослойные, опираясь лишь на справочные материалы, определить температуру обжига затруднительно, а колебание температуры даже на 100 °C может оказывать значительно влияние на активность алюмосиликата. Поэтому перед использованием глины в качестве активной минеральной добавки необходимо проводить ДТА. Стоит отметить, что дериватограммы одного и того же минералообразующего кластера могут значительно отличаться в пределах одного месторождения [211].

Для каолинитовой глины (рис. 5.8) оптимальная температура обжига находится в диапазоне от 550 °C до 650 °C (широкая полоса эндотермического эффекта, которая свидетельствует о выделении связанной с гидроксильными группами воды и аморфизации вещества согласно превращению 5.1). При температуре свыше 900 °C начинает образовываться муллит (экзотермический эффект).

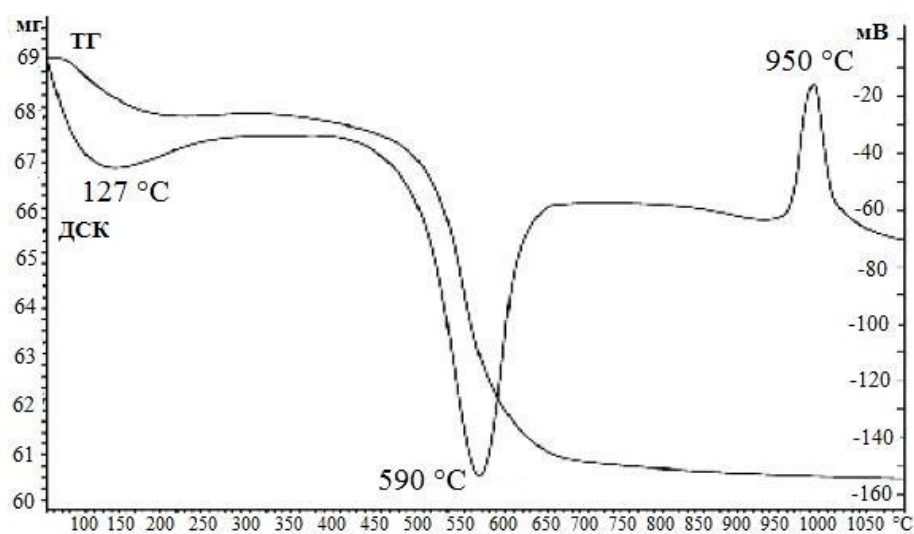
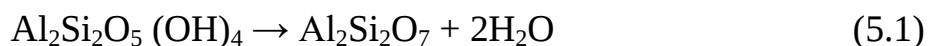


Рисунок 5.8 – Дериватограмма каолинитовой глины



Для монтмориллонитовой глины температура аморфизации несколько выше по сравнению с каолинитовой глиной и составляет 650 °С, при этом полная активация минерала монтмориллонита происходит при $T = 890$ °С. При этом примесные элементы оказывают значительное влияние на температуру разложения, так катионы железа способствуют понижению температуры обжига, а магний – повышению [212-213]. У иллит-хлоритовой группы обычно температура обжига также несколько выше [202], чем у каолинитовой и составляет 650-700 °С. Изучаемые смешанные глины с монтмориллонитовой и иллит-хлоритовой группами характеризуются температурой максимальной активацией равной 600 °С (рис. 5.9). При этом обжиг можно вести в диапазоне температур от 500 до 750 °С, в котором происходит дегидроксилирование алюмосиликата.

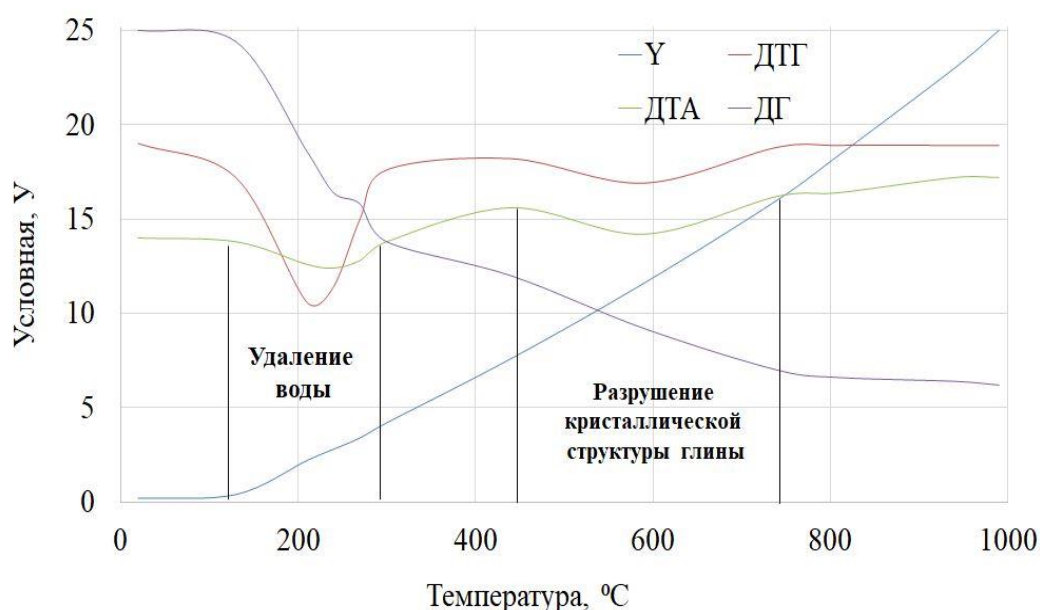


Рисунок 5.9 – Дериватограмма монтмориллонитовой глины

Время обжига для всех алюмосиликатов составило 1 ч, так как данного времени достаточно, чтобы достичь максимальной пуццоланической активности [29, 68, 130], режим охлаждения – быстрый (в течение 30 мин), что способствует стабилизации аморфной фазы и не вызывает структурных колебаний и переходов [214].

В качестве *пилларирующего агента (ПА)* использовали 0,25М раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Данная концентрация выбрана на основе ранее

проведенных исследований [208, 215-216], которые доказали эффективность применения водного раствора сульфата алюминия данной концентрации.

Так как процесс пилларирования направлен на увеличение межслоевого пространства алюмосиликата, которое позволит увеличить сорбционные свойства материала, а значит – и активность, исследовали удельную поверхность глин при разных режимах обжига – с пилларирующим агентом и без него (табл. 5.4). Установлено, что термообработанные глины в присутствии пилларирующего агента обладают более развитой удельной поверхностью, по сравнению с термообработанными глинами без пилларирующего агента. Удельная поверхность монтмориллонитовой и иллит-хлоритовой глин увеличивается почти в 2 раза при обжиге в присутствии ПА, что подтверждает известные научные данные [68, 213]. А вот удельная поверхность каолининовой глины практически не изменилась и составляет 24,8 м²/г до пилларирования и 30,1 м²/г после пилларирования.

Таблица 5.4 – Удельная поверхность глин после обжига

Алюмосиликат/ режим обжига	Каолининовая глина		Монтмориллонитовая глина		Иллит-хлоритовая глина	
	<i>без ПА</i>	<i>с ПА</i>	<i>без ПА</i>	<i>с ПА</i>	<i>без ПА</i>	<i>с ПА</i>
Удельная поверхность, м ² /г	24,8	30,1	25,1	48,2	17,5	33,2

Так как в последующем пилларированные глины будут введены в цемент, удельная поверхность которого обычно колеблется от 3500 до 5500 см²/г, увеличение данного показателя стоит оценивать с двух сторон. С одной стороны, повышение удельной поверхности свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния, а значит о возрастании сорбционных способностей, и, как следствие – усиление пуццолановой активности. С другой, чем выше удельная поверхность вводимой добавки в цемент, тем выше водопотребность системы, а значит – выше пористость цементного камня, что может обуславливать снижение прочности. Но, так как термообработанная глина вводится не как наполнитель, а как активная минеральная добавка, повышение водопотребности не должно отрицательно сказаться на марочной прочности цемента.

Образование более пористой структуры модифицированных глин также доказано с помощью сканирующей-электронной микроскопии (рис. 5.10).

Рыхлую губчатую структуру пилларированной монтмориллонитовой глины можно наблюдать на рис. 5.10 – б (пористая, губчатая структура), кристаллическая фаза практически отсутствует, четких граней нет. Размер пор составляет до 3 нм. Остаточно-различимые типы контактов граней – базис-базис.

При этом пилларированная каолинитовая глина представлена достаточно четкими гранями (размером до 5 нм), отдельно различимыми (рис. 5.10 – а). Типы контактов: базис-базис, базис-скол.

Иллит-хлоритовая глина имеет отличную форму от двух других глин (рис. 5.10 – в), похожую на куски ваты. При этом можно наблюдать и некоторое количество кристаллической фазы с размером кристаллов до 6 нм. Преобладают типы контактов базис-скол.

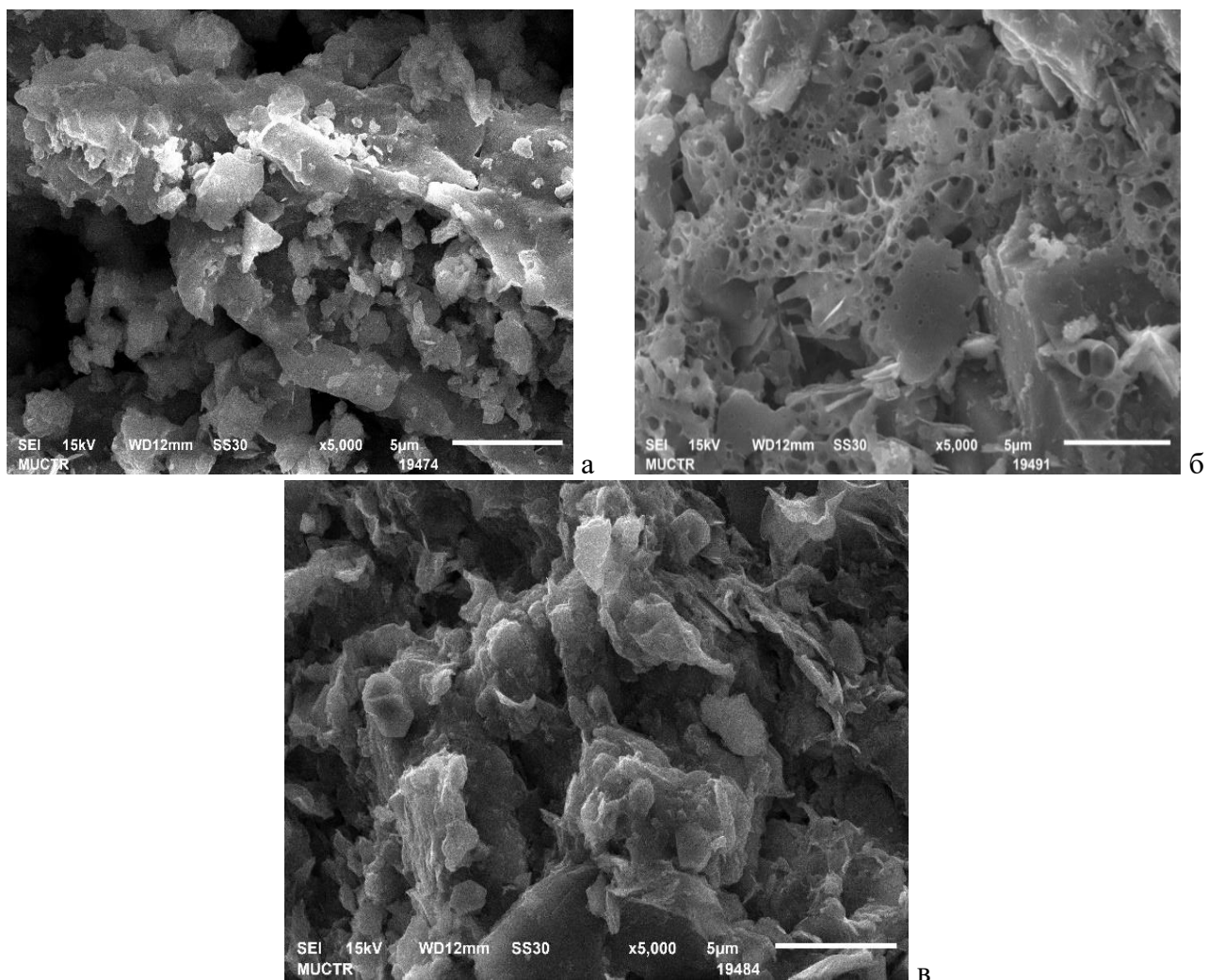


Рисунок 5.10 – Микроструктура пилларированных глин: каолинитовой (а); монтмориллонитовой (б), иллит-хлоритовой (в)

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что химической активации лучше всего подвержена мотмориллонитовая глина, хуже – каолинитовая. Что должно будет сказаться на их пуццолановой активности, которая будет рассмотрена далее.

Одним из перспективных методов исследований структуры алюмосиликатов является инфракрасная спектроскопия (ИК), позволяющая оценить степень колебаний кремне-кислородных и алюмо-кислородных связей до и после обжига, которые могут свидетельствовать о полноте термической реакции и пуццолановой активности добавки.

На ИК-спектрограмме каолинитовой глины (рис. 5.11 – красная полоса), можно наблюдать две сильные полосы – $1032,28$ и $1009,51$ см^{-1} , которые отвечают за валентные колебания кремнекислородных групп (Si-O-Si и Si-O соответственно) [217]. Колебания молекул кварца частично накладываются на колебания связи Si-O каолинита, но имеют характерный дуплет в диапазоне $796,15$ см^{-1} и $695,75$ см^{-1} , а полоса в области $549,64$ см^{-1} соответствует деформационным колебаниям Si-O-Al [214-218]. Максимум в области $913,23$ см^{-1} возникает из-за деформационных колебаний структурных гидроксильных групп, связанных с катионами Al^{3+} с октаэдрическим листом каолинита [214, 219-220].

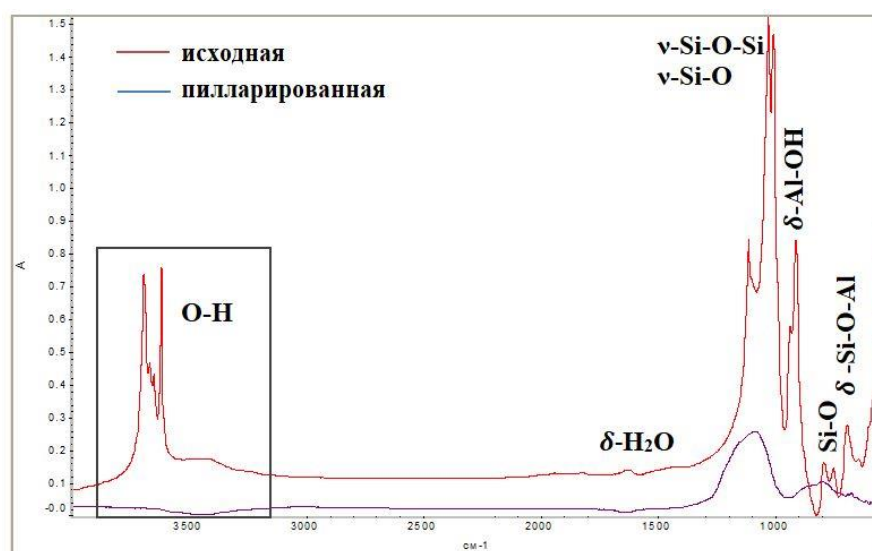


Рисунок 5.11 – ИК-спектрограмма каолинитовой глины

После пилларирования раствором сульфата алюминия при $T = 650$ $^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч (рис. 5.11 – синяя полоса) можно наблюдать дегидратирование образца

— полностью исчезают интенсивные полосы в области $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, отвечающие за валентные колебания молекул воды, адсорбированных на поверхности частиц ($3694,79$ и $3694,79\text{ см}^{-1}$) [68, 214, 223]. Образуется так называемая «впадина» в области 3500 см^{-1} , которая свидетельствует о полном удалении воды. Интенсивные острые пики в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (колебания кварца и кристаллов каолинита) превращаются в одну гладкую полосу без выраженного пика, что подтверждает аморфизацию образца [68, 221, 232]. Аналогичная картина в области $650\text{--}800\text{ см}^{-1}$ — острые пики (валентные колебания Si-O-Si и колебания Si-O) превратились в одну гладкую полосу, что также подтверждает разложение кристаллической фазы и образование аморфной. Кроме того, исчез пик в области $913,23\text{ см}^{-1}$, отвечающий за деформационные колебания Al-OH. Стоит отметить, что резко уменьшилась интенсивность колебаний после пилларирования, что подтверждает данные о том, что глины структурного типа 1:1 слабо подвержены процессу интеркалирования [68, 224]. Структура нарушается, но не перестраивается, так как максимумы не смещаются влево, а просто сглаживаются, а интенсивность их резко падает (со 150 % до 25 %), так как кварцевый дублет исчезает после пилларирования, можно говорить об аморфизации образца [225], но о пилларировании — вряд ли.

Несколько иная картина у исходной и пилларированной монтмориллонитовой глины (рис. 5.12).

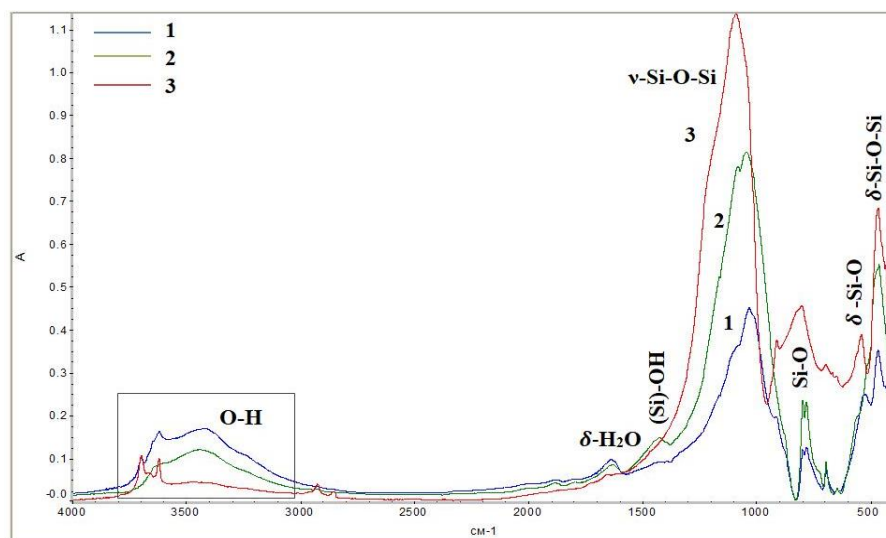


Рисунок 5.12 – Спектрограмма глин: спектр 1 (голубой) – природная монтмориллонитовая глина, спектр 2 (зеленый) – пилларированная иллит-хлоритовая глина, спектр 3 – пилларированная монтмориллонитовая глина

Кристаллическая фаза монтмориллонитовой глины менее интенсивная, но с выраженными максимумами в тех же областях, что и у каолинитовой глины. Спектрограмма природной иллит-хлоритовой глины сильно схожа с монтмориллонитовой глиной, поэтому отдельно не представлена на графике, чтобы избежать накладки спектров друг на друга. Это связано с их схожей структурой – 2:1 и 2:1:1. Каолинитовая же глина типа 1:1, поэтому у нее пики более острые и интенсивные, в отличие от двух других глин. При этом у монтмориллонитовой глины появляется выраженный слабоинтенсивный пик (Si)-ОН в области $1400-1500\text{ см}^{-1}$ [214, 226]. А полоса в интервале $3000-3500\text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям О-Н групп у монтмориллонитовой глины интенсивная и растянутая, по сравнению с каолинитом, что может быть связано с колебаниями именно связанной воды, а не адсорбированной. Интересно, что именно у пилларированной монтмориллонитовой глины появляются два острых гидроксильных максимума – $3621,42\text{ см}^{-1}$ и $3697,75\text{ см}^{-1}$ [217], причем изменения в этой области есть у всех трех образцов, но именно у пилларированного мы наблюдаем изменением их структуры, так как округлый пик превратился в менее интенсивный и четкий.

После пилларирования интенсивность (то есть степень поглощения) полос увеличивается. Известно, что чем выше (интенсивнее) пик, тем больше интенсивность света, поглощаемого молекулой [227]. Интенсивность поглощения зависит от многих факторов – тип связи, ее прочность, их количество, концентрация вещества, длина пути света, через которой проходит образец.

Так как глины по своей природе разного типа, то и спектральная картина у них разная, хотя типы самих колебаний (связей), конечно же, схожи, так как глинистые минералы состоят из одинаковых элементов и содержат качественно схожие связи (О-Н, Si-O, Al-O).

Стоит отметить, что минерал каолинит (рис. 5.11) в кристаллической форме поглощает достаточно много света (степень поглощения связи Si-O-Si $1032,28$ и $1009,51\text{ см}^{-1}$) - около 150 %, в то время, как похожее колебание в области $1031,36\text{ см}^{-1}$, относящееся к монтмориллониту (рис. 5.12), поглощает свет на 45 %. То есть

сама по себе кристаллическая фаза монтмориллонита (и иллита) менее выраженная и интенсивная по сравнению с каолинитом.

При этом после пилларирования интенсивность закругленного пика в этой же области у всех трех глин разная: для каолинитовой глины (рис. 5.11, полоса $1086,85 \text{ см}^{-1}$) – 25,6 %, для иллит-хлоритовой глины (рис. 5.12, полоса $1084,41 \text{ см}^{-1}$) – 45,2 %, для монтмориллонитовой (рис. 5.12, полоса 1100 см^{-1}) – 115,1 %. Полученные данные косвенно подтверждают информацию о том, что для пилларирования подходят глины со структурой 2:1 (то есть монтмориллонитовая группа), а каолинитовая – со структурой 1:1 практически не подвергается данному процессу (то есть межслоевое пространство не увеличивается, пилларирующий агент не встраивается в структуру данного типа глины или встраивается частично) [64, 68]¹¹.

На следующем этапе была изучена активность выбранных добавок (рис. 5.13).

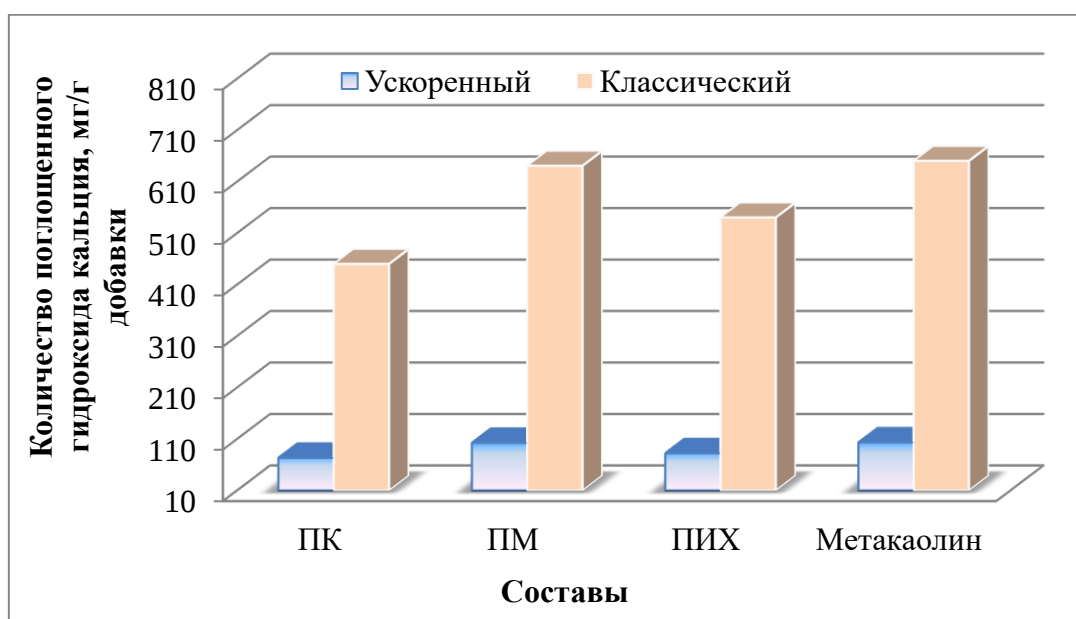


Рисунок 5.13 – Пуццолановая активность глин: ПК – пилларированная каолинитовая глина, ПМ – пилларированная монтмориллонитовая глина, ПИХ – пилларированная иллит-хлоритовая глина, метакаолин)

Пуццолановая активность добавок – важнейшая характеристика термообработанных алюмосиликатов. На ее величину влияет множество факторов: время и температура обжига, состав и структура добавки, способы активации,

¹¹ Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Влияние щелочеактивированных глин на свойства портландцемента // Успехи в химии и химической технологии, 2022. Т. 36, № 3 (252). С. 53-55.

удельная поверхность и многое другое [19]¹². Активность добавок определялась двумя методами – классическим по [96] и ускоренным по ГОСТ Р 56593-2015 [97]. Обе методики основаны на способности поглощать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного раствора.

В качестве эталонного образца выбран промышленный высокоактивный метакраолин ВМК-45, активность которого составила 103,4 мг/г по ускоренному методу и 650,2 мг/г – по классическому. Для монтмориллонитовой глины получены схожие результаты: 102,5 и 640,8 мг/г, соответственно. Минимальной активностью характеризуется пилларированная каолинитовая глина: 73,5 мг/г – ускоренным и 450,1 мг/г – классическим методами. Иллит-хлоритовая глина обладает более высокой активностью (82,4 мг/г – ускоренно, 540,3 – классически), по сравнению с каолинитовой глиной, но все-таки меньшей, чем монтмориллонитовая, что связано с меньшим содержанием аморфной фазы (согласно полученным данным по ИК), а также с менее развитой удельной поверхностью после пилларирования. Стоит отметить, что метакраолин поглощает большое количество гидроксида кальция в виду своей развитой удельной поверхности – более 16 000 см²/г и с содержанием аморфной фазы – не менее 97 %, так как при производстве метакраолина используется чистый каолинит (до 99 %), при этом метакраолин получают классическим обжигом, без использования пилларизирующего агента. Тем не менее, сравнительный анализ проведен именно с этой добавкой, так как действующие нормативные документы, в частности [228], подразумевает использование метакраолина при создании бетонных смесей и прочих строительных растворов. Исследуемые же глины являются смешаннослойными, с разнообразным химическим составом. Полученные результаты подтверждают, что каолинитовые глины слабо подвержены пилларированию, так как активность пилларированной каолинитовой глины значительно ниже, чем у термообработанного каолинита (метакраолина) – почти в 1,5 раза.

¹² Potapova E., Dmitrieva E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // Materials Today: Proceedings, 2019. V. 19, № 5. Pp. 2193-2196. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.373>

5.3 Структура и свойства цементов с пилларируемыми глинами

Чтобы подтвердить полученные ранее данные и установить возможность использования пилларируемых алюмосиликатов в качестве активной минеральной добавки, были изучены свойства портландцемента с добавками.

Пилларируемые глины вводили в количестве – 15 %, так как данного количество должно быть достаточно, чтобы связать непрореагировавший гидроксид кальция в вяжущей системе. Кроме того, данное количество добавки способно существенно повысить прочность цемента [44, 64, 229]. В работе использовали цемент с содержанием клинкера в количестве – 95 %, остальные 5 % – гипс. Содержание свободного оксида кальция составило – 0,41 % (согласно ГОСТ 34850-2022 данный показатель должен быть не более 2,0 масс. % [230]).

Введение пилларируемых глин приводит к повышению показателя нормальной плотности и увеличивают сроки схватывания (рис. 5.14). Это связано как с более развитой удельной поверхностью (табл. 5.4), по сравнению с бездобавочным цементом ($S_{уд} = 3500 \text{ см}^2/\text{г}$), так и с высокими сорбционными свойствами алюмосиликатов. Так, для бездобавочного цемента (ПЦ) с показателем нормальной плотности – 32,2 %, начало схватывания составляет 47 мин, конец схватывания – 120 мин.

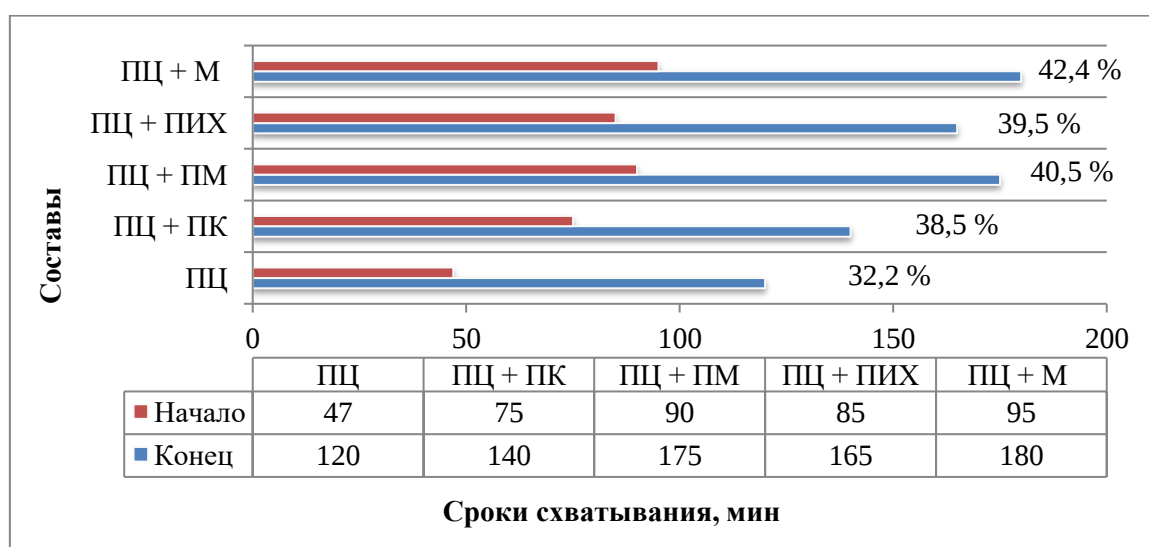


Рисунок 5.14 – Влияние пилларируемых глин на нормальную плотность и сроки схватывания цемента

При введении пилларируемой каолинитовой глины (рис. 5.14 ПЦ + ПК) нормальная плотность повышается до 38,5 %, а сроки схватывания удлиняются:

начало – 75 мин, конец – 140 мин. Эта же тенденция наблюдается и для всех других алюмосиликатов: при добавлении пилларированной монтмориллонитовой глины (рис. 5.14 ПЦ + ПМ) водопотребность возрастает до 40,5 %, а сроки схватывания до 90 и 175 мин, соответственно. Пилларированная иллит-хлоритовая глина (рис. 5.14 ПЦ + ПИХ) схожа по своим характеристикам с монтмориллонитовой глиной: нормальная густота – 39,5 %, начало схватывания – 85 мин, конец – 165 мин. Метакаолин (рис. 5.14 ПЦ + М) в большей степени увеличивает водопотребность цемента – до 42,4 %, а сроки схватывания сравнимы с монтмориллонитовой глиной.

Согласно классическим представлением о гидратации цемента – чем меньше требуется воды для затворения цемента, тем выше будет его прочность [13, 111, 231]. Пилларированные алюмосиликаты, как и термообработанные глины повышают водопотребность цемента, но при этом прочность не снижается [232-233], а напротив – увеличивается. Это связано с гидравлической природой добавок. После термоактивации алюмосиликаты способны связывать гидроксид кальция, о чем писалось выше, а, значит, образуется дополнительное количество гидроалюминатов и гидросиликатов кальция, которые уплотняют структуру, делают ее плотной, с минимальным количеством дефектов и пор [4, 196].

Полученные данные по прочности на 28-сутки твердения подтверждают эти данные (рис. 5.15).

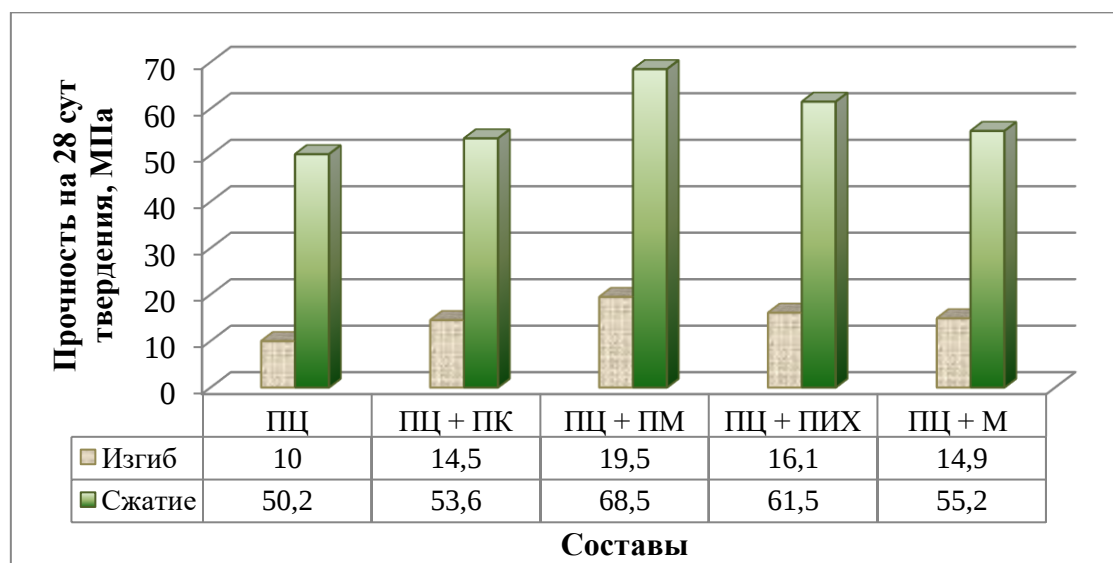


Рисунок 5.15 – Прочность портландцемента с пилларированными глинами

Максимальной прочностью обладает состав с содержанием пилларированной монтмориллонитовой глины – 19,5 МПа при изгибе и 68,5 МПа при сжатии. Несколько ниже прочность у состава с пилларированной иллит-хлоритовой глиной: 16,1 МПа (изгиб), 61,5 МПа (сжатие). Пилларированная каолинитовая глина практически не повысила прочность цемента по сравнению с бездобавочным составом – 14,5 МПа при изгибе и 53,6 МПа при сжатии. Метакаолин повышает прочность цемента до 14,9 МПа и 55,2 МПа, соответственно. Стоит отметить, что на территории России применение пуццолановых добавок в цементе регламентируется ГОСТ 31108-2020, и в цемент типа ЦЕМ IV/B введение пуццоланы в цемент возможно до 55 % [24], однако, на территории России цементы с таким количеством добавок не выпускаются. Предельное количество вводимой пуццолановой добавки, как правило, ограничивается 25 %, добавляют непосредственно метакаолин, а введение иных термообработанных глин не предусмотрено. Это связано с малой изученностью данного вопроса (в долгосрочной перспективе), с разнообразной структурой и составом глин даже в рамках одного месторождения, с их повышенной водопотребностью. Но, лабораторные данные подтверждают возможность использования глин для данных целей, а также показывают эффективность применения монтмориллонитовых глин со структурным типом 2:1 по сравнению с каолинитовой глиной.

5.4 Выводы

1. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что алюмосиликаты различного минералогического состава характеризуются разными структурными типами: каолинитовая глина 1:1, монтмориллонитовая, 2:1, иллит-хлоритовая 2:1:1+2:1.
2. Для каждого конкретного типа глин необходимо подбирать условия термообработки: температуру обжига, время обжига. Каолинитовые глины лучше обжигать при температуре до 650 °С, глины со структурным типом 2:1 и 2:1:1 – до 700 °С. Время обжига – не менее 1 ч.
3. Установлено, что глины типа 1:1 (каолинитовые) практически не подвержены процессу пилларирования. После термической активации удельная

поверхность таких глин увеличивается незначительно – с 4000 до 4200 см²/г. Напротив, глины типа 2:1 (монтмориллонитовые) и 2:1:1 (хлоритовые) обладают после пилларирования более развитой удельной поверхностью, возрастающей с 3500 до 4600 см²/г и с 3000 до 4100 см²/г соответственно.

4. После пилларирования сульфатом алюминия монтмориллонитовая глина становится рыхлой и пористой с размером пор до 3 нм, в то время, как каолинитовая глина подвергается обычному обжигу, интеркаляция не происходит, в результате чего на СЭМ-фотографиях можно наблюдать базисные контакты кристаллов. Иллит-хлоритовая глина слабо подвержена процессу пилларирования, поэтому можем наблюдать остаточные контакты базис-скол.

5. Инфракрасная спектроскопия является одним из перспективных методов для исследования структуры и связей пилларированных глин. Интенсивность полос (степень поглощения) позволяет оценить степень аморфизации образца, его кристалличность и определить оптимальные условия пилларирования. С помощью ИК установлено, что у пилларированной глины резко уменьшается степень поглощения света, по сравнению с исходной, что может свидетельствовать о процессе простого дегидроксилирования, без интеркалирования. В то время как монтмориллонитовая и иллит-хлоритовая глины наращивают 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 активации образцов в результате интеркалирования для глин типа 2:1 и 2:1:1.

6. Пуццолановая активность для всех глин позволяет сделать однозначный вывод о возможности их применения в качестве гидравлической добавки. Максимальной активностью характеризуется пилларированная монтмориллонитовая глина – 102,5 мг/г – по ускоренной методике, 640,8 мг/г – по классической. При этом оба метода одинаково информативны.

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

8. Пилларирование позволит существенно расширить сырьевую базу пуццолановых добавок. Так как для данного процесса подходят доступные повсеместно, а самое главное – производителям цемента, глины. Для производства рядовых видов цемента используются смешаннослойные глины, в которых преобладают алюмосиликаты со структурным типом 2:1, эффективность от применения которых доказана в данном разделе.

ГЛАВА 6. ТЕРМОЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ – НОВЫЙ ПУТЬ К СОЗДАНИЮ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК

6.1 Механизм активации глин с помощью щелочей

Геополимерный бетон известен миру с начала XX века [234]. Автором геополимерной теории является профессор Джозеф Давидовиц, который написал ряд книг, где подробно описал свою гипотезу о строительстве египетских пирамид с помощью геополимеров [235-236]. Геополимеры получают путем щелочной обработки природного или техногенного сырья [237]. При производстве данного вида вяжущего не используется высокотемпературный обжиг, а, значит, расход энергии и эмиссия углекислого газа снижаются в несколько раз [233-237].

Щелочная среда – основное условие для гидратации не только геополимерных вяжущих, но и рядовых цементов [238]. В рядовом цементе трехкальциевый силикат реагирует с водой, образуя гидроксид кальция, а, значит, и щелочную среду (рН может достигать 13) [239-240]. Получение геополимерных, а также шлакощелочных вяжущих, основывается на том же принципе: природное или техногенное сырье предварительно активизируют щелочным агентом или жидким стеклом, в результате чего, образуется вяжущая система, похожая по свойствам на цемент [241-244]. При этом геополимерные вяжущие можно разделить на классы: по виду сырья, по составу продуктов твердения, по способу введения активатора, его виду и содержанию, по технологии производства [238]. Геополимерных вяжущих огромное множество.

Одно из популярных направлений получения геополимеров – обработка щелочным агентом природных алюмосиликатов [244]. В результате чего происходит геополимеризация алюмосиликатных соединений [245] (рис. 6.1).

В общем виде, геополимеризация включает в себя три основных этапа [237, 246]:

1. Растворение оксидов кремния и алюминия в щелочной среде;
2. Расщепление природных полимерных структур на мономеры;
3. Схватывание и уплотнение в результате превращения мономеров в полимерные материалы.

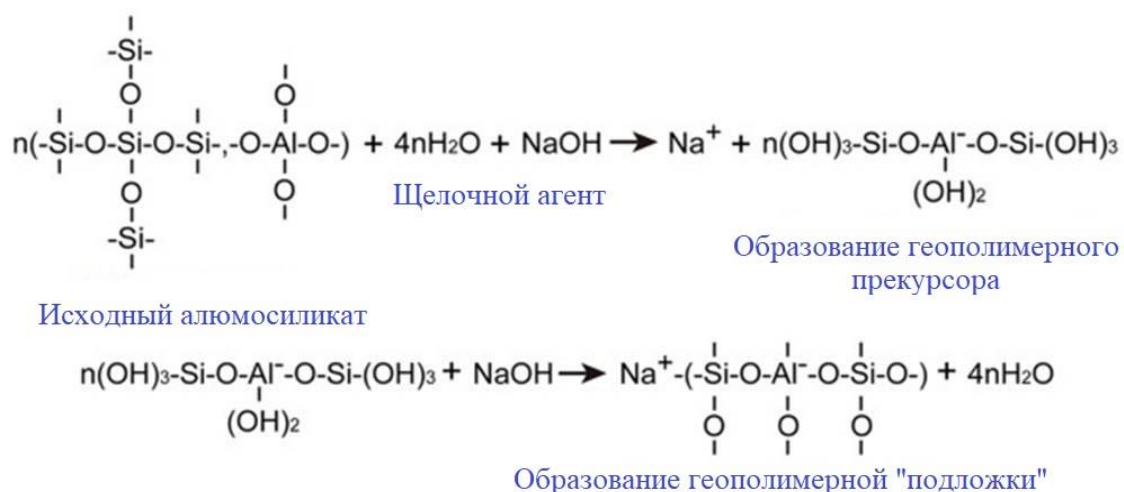


Рисунок 6.1 – Реакция геополимеризации алюмосиликатов по [248]

В данной главе рассмотрен еще один вид вяжущего – смешанный, который включает рядовой портландцемент типа ЦЕМ I и геополимерную добавку, которая получена из природной щелочеактивированной глины. Данный метод позволит снизить выбросы парниковых газов в атмосферу, а также уменьшит энергозатраты при производстве цемента за счет частичной замены портландцементного клинкера до 40 % масс [64].

Кроме того, алюмосиликатный компонент позволит снизить риск возникновения коррозии бетона, так как щелочной агент может реагировать с кремнеземом заполнителя, как и в бетоне на основе рядового портландцемента [237]. Снижение риска возникновения щелочной коррозии связано с тем, что алюминий, входящий в состав алюмосиликатных добавок, встраивается в кремнекислородные цепочки и связывает щелочные катионы из поровой жидкости [247]. При этом стоит учитывать, что данная точка зрения неоднозначна и ученые по всему миру не пришли к единому мнению, как протекают реакции с участием щелочеактивированных алюмосиликатов.

Для изучения данных закономерностей выбраны три глины с разных месторождений согласно ранее полученным данным, представленным в Главе 3 (табл. 2.2): монтмориллонитовая – Гл 1, иллит-хлоритовая – Гл 7 и каолинитовая – Гл 11, их химический состав продублирован ниже (табл. 6.1).

Таблица 6.1 – Химический состав алюмосиликатов

№	Алюмосиликат	Содержание оксидов, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂
1	Гл 1	64,29	14,62	6,18	2,49	1,12	0,11	2,77	-
7	Гл 7	71,20	10,86	4,30	4,01	1,43	0,18	0,65	-
11	Гл 11	65,41	24,48	0,66	-	-	0,05	-	-

В качестве щелочных активаторов выбраны 1М растворы гидроксида натрия (NaOH) и калия (KOH). Алюмосиликаты предварительно измельчали, обрабатывали водными растворами щелочей и кальцинировали при разных температурах. Чтобы определить эффективность разработанной методики, определяли пуццолановую активность щелочеактивированных глин классическим способом в течение 30 суток по [96] (табл. 6.2).

Таблица 6.2 – Пуццолановая активность термообработанных глин

№	Алюмосиликат	Т _{обжига} , °С	Активность, мг/г		
			без активатора	NaOH	KOH
1	т/о Гл 1	500	330	320	310
2		550	370	470	480
3		600	395	510	500
4		650	490	560	545
5	т/о Гл 7	550	290	310	320
6		600	325	450	440
7		650	345	480	490
8		700	440	510	515
9	т/о Гл 11	450	380	360	355
10		500	410	430	440
11		550	455	460	475
12		600	550	535	545

Ранее установлены (Глава 3) оптимальные режимы термообработки глин, а именно: для Гл 1 – 650 °С, для Гл 7 – 700 °С, для Гл 11 – 600 °С в течение 1 ч. Именно при таких условиях возможно достичь максимальной активности алюмосиликатов. Поэтому аналогичные исследования проводились и для щелочеактивированных глин, чтобы оценить влияние активаторов на режим обжига глин.

Установлено, что с помощью щелочей можно снизить температуру обжига [248-249], как минимум, на 100 °С [64]. При этом активность сопоставима с данными для термообработанных (т/о) глин без активаторов и даже выше для монтмориллонитовой и иллит-хлоритовой глин.

Так, для термоактивированной (т/а) монтмориллонитовой глины (Гл 1) оптимальная температура обжига – 550 °С (470 мг/г – NaOH, 480 мг/г – KOH), для термоактивированной иллит-хлоритовой глины (Гл 7) – 600 °С (450 мг/г – NaOH, 430 мг/г – KOH), для термоактивированной каолинитовой глины (Гл 11) – 500 °С (560 мг/г – NaOH, 540 мг/г – KOH). С повышением температуры прирост активности продолжается, как и для термообработанных глин, но в данном случае повышением температуры нецелесообразно в целях экономии ресурсов [64]. При этом можно использовать, как гидроксид натрия, так и гидроксид калия, так как существенной разницы от применения того или иного гидроксида не установлено.

Рентгенофазовый анализ не зарегистрировал существенных изменений в структуре глин после термоактивации. При этом в данном случае достаточно эффективен метод ИК-спектроскопии. На примере монтмориллонитовой глины (Гл 1) установлено (рис. 6.2), что интенсивность кремне-кислородных колебаний увеличивается в 1,5 раза после щелочной активации.

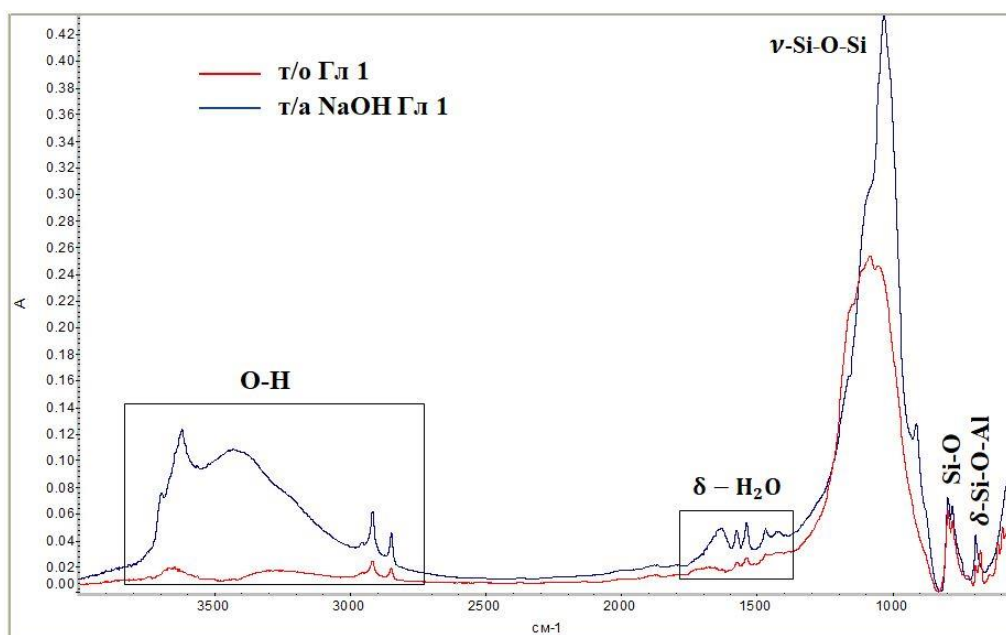


Рисунок 6.2 – ИК-спектрограмма термообработанной и термоактивированной Гл 1

Но особенно интересно, что после активации, расширяется площадь поверхности полосы растяжения О-Н-группы в диапазоне 3100-3400 см⁻¹. Резкий набор интенсивности связан с увеличением реактивных центров в глине после термоактивации [250]. При этом, интенсивность колебаний Si-O и δ-Si-O-Al не меняется. Качественные изменения можно наблюдать только для колебаний ν-Si-

O-Si и O-H. Образующиеся реактивные центры – продукты геополимеризации. Вначале происходит дегидроксилирование алюмосиликата, после чего образуются новые удлиненные цепочки (рис. 6.1), так называемые, геополимерные подложки, которые и повышают активность глины [251-252].

Аналогичные данные получены для других глин, интенсивность поглощения O-H группы и ν -Si-O-Si возрастает с введением прекурсоров-активаторов. При этом большим изменениям подвергаются глины типа 2:1 (монтмориillonитовые) и 2:1:1 (хлоритовые), в меньшей – типа 1:1 (каолинитовые), так как в исходном состоянии каолинит содержит меньше O-H-групп. А для процесса геополимеризации это основополагающее условие, так как в процессе кальцинирования все алюмосиликаты теряют воду и образуют возможные центры для активации. Таким образом, чем больше O-H групп содержится в алюмосиликате, тем больше его способность вступать в реакцию геополимеризации (образовывать активные центры). Поэтому, в данном случае, активнее всего себя проявила монтмориillonитовая глина (Гл 1), так как содержит больше связанной воды. Затем – иллит-хлоритовая глина (Гл 7) и на последнем месте, по способности к термоактивации, – каолинитовая глина (Гл 11).

Здесь же стоит отметить, что активность каолинитовой глины при равных температурах обжига до активации и после не сильно изменилась и находится в одном диапазоне – от 535 до 550 мг/г добавки, в зависимости от выбранного активатора. А монтмориillonитовая и иллит-хлоритовая глины после активации щелочью проявили свою реакционную способность, при равной температуре обжига пуццолановая активность значительно выросла с 490 до 560 мг/г – для монтмориillonитовой глины и с 440 до 510 мг/г – для иллит-хлоритовой глины, что объясняется геополимерным механизмом, который отчетливо видно на ИК-спектрограмме.

6.2 Влияние термоактивированных глин на прочность и тепловыделение цемента

Для получения хорошо-изученных геополимерных систем достаточно термообработать глину и смешать ее в нужной дозировке со щелочным агентом, но

задача данной работы заключалась в получении смешанного, иными словами, композиционного цемента с частичной заменой портландцементного клинкера. Таких примеров гораздо меньше, поэтому такие исследования представляют больший интерес.

Известно [253-254], что геополимеры, полученные с помощью затворения щелочью кальцинированных алюмосиликатов, обладают плотной структурой. За счет этого развивают достаточно высокую прочность, что связано с процессом геополимеризации. Но при этом на поверхности бетонов из геополимерного вяжущего могут образовываться высолы, а также образцы обладают сильной усадкой [255].

Как было сказано ранее, геополимеры образуются в несколько этапов: растворение соединений алюминия и кремния на алюмосиликатных поверхностях, «сшивание» динамических плоских структур атомов и ионов растворителя, образование геля. В последствии, гель затвердевает, превращаясь в прочный материал [256]. Похожий процесс происходит и в рамках данного исследования, но полная активация происходит за счет термообработки образца, затворенного щелочью. Это позволяет не только объединить два процесса: дегидроксилирование глины и образование геополимерных связок, но и создать новый вид пуццолановых добавок. Процесс несколько схож с пилларированием, рассмотренным в главе 5 – происходит встраивание ионов Na^+ и K^+ в структуру глины, за счет чего образуются активные добавки, способные поглощать большее количество портландита.

Чтобы проверить данную гипотезу, полученные образцы активированных глин вводились в портландцемент в разном соотношении. На первом этапе изучали общую картину влияния разноименных гидроксидов на активность добавок. Так как монтмориллонитовая глина (Гл1) обладает наилучшей способностью к геополимерной активизации, приведены данные именно с ней.

Основной показатель качества цемента – прочность, поэтому изучен процесс гидратации полученного цемента с 1 сут до 28 сут (рис. 6.3).

На первом этапе исследования прочности все добавки вводили в цемент (БД) в количестве 10 % масс., чтобы оценить эффективность от их применения. Установлено, что термоактивированные щелочными растворами глины повышают

прочность цемента интенсивнее, чем термообработанные. При этом гидроксид натрия и калия влияют на активизацию глин практически одинаково, что подтверждает ранее полученные данные по активности.

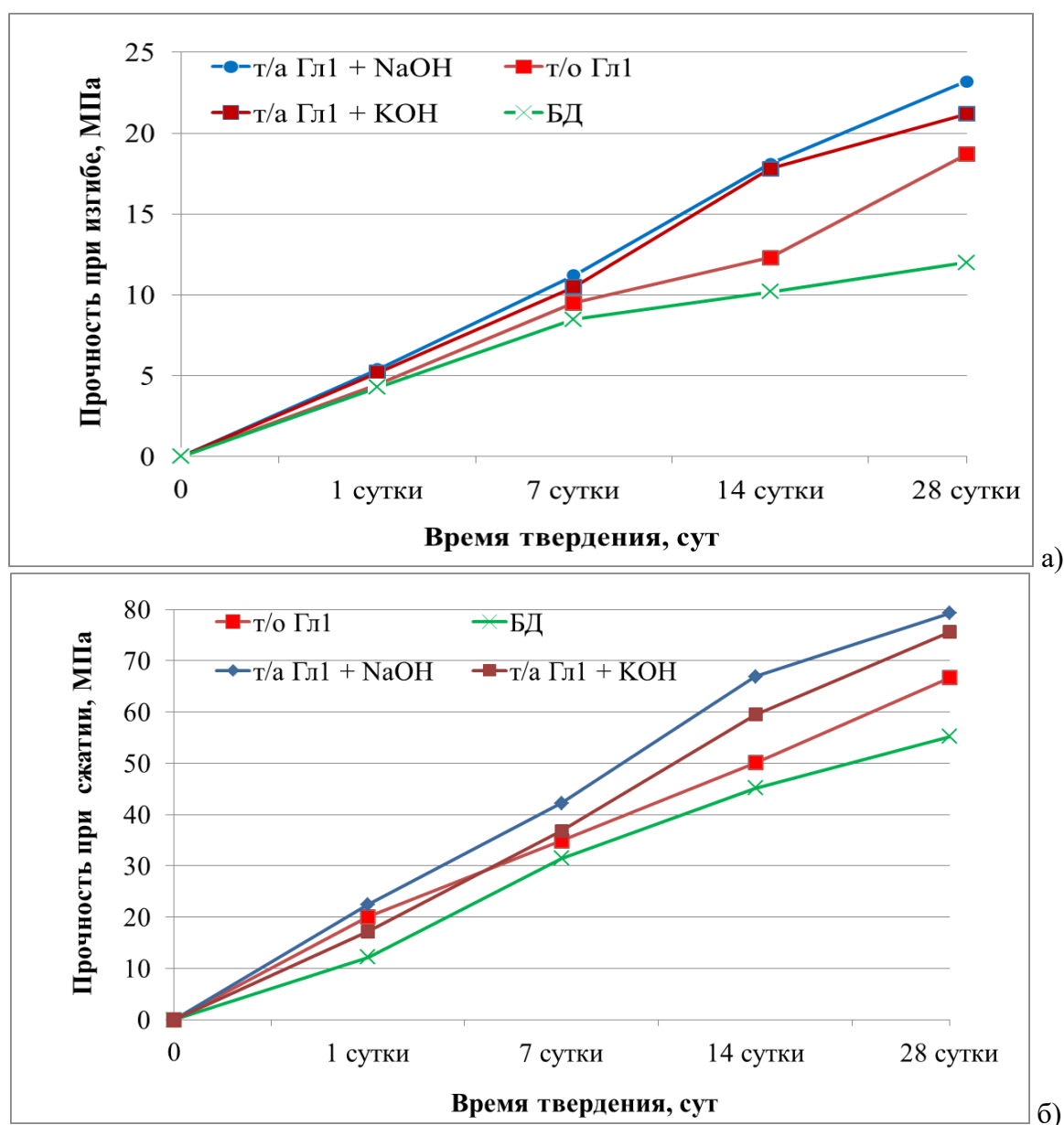


Рисунок 6.3 – Динамика набора прочности цемента с термоактивированными глинами:
а – прочность на изгиб, б – прочность на сжатие

Термообработка алюмосиликатов проводилась при оптимальных условиях, с помощью которых удастся достичь максимальной активности: т/о Гл1 – 650 °С, т/а Гл1 + NaOH и т/а Гл1 + КОН – 550 °С в течение 1 ч.

Кривые набора прочности при изгибе (рис. 6.3, а) и при сжатии (рис. 6.3, б) несколько отличаются, что связано с механизмом геополимеризации. Вводимые добавки в первые двое суток несколько замедляют набор прочности на сжатие, чего

нельзя сказать о прочности на изгиб (прочности практически одинаковы), а вот после 3 суток твердения можно наблюдать начало интенсивного роста прочности на сжатие для образцов с термоактивированными добавками. При этом прочность цемента с термообработанной глиной на сжатие до 7 суток твердения практически равняется с бездобавочным образцом.

Повышение прочности на изгиб с 12,0 МПа (для БД) до 23,2 МПа (для т/а Гл1 с NaOH) может быть связано с перераспределением напряжений и упрочнением структуры. Модуль упругости добавок больше, чем у цементного камня, за счет этого концентрация напряжений фиксируется на частицах термоактивированных глин, что и приводит к увеличению механической прочности [257]. А упрочнение структуры происходит за счет активных центров геополимерных добавок, которые образуют достаточное количество гидросиликатов кальция в результате взаимодействия с портландитом [258]. За счет уплотнения структуры повышается и прочность на сжатие разработанных цементов.

Кроме того, исследована скорость тепловыделения полученных образцов (рис. 6.4). Установлено, что кривая тепловыделения цемента с т/а Гл1 выше и прирост фиксируется в течение первых суток, а для рядового цемента интенсивный прирост лишь в первые 12 ч. При этом к 28 сут твердения образец с т/а Гл1 достигает тепловыделения – 262,7 Дж/г, в то время как для бездобавочного цемента данный показатель составляет – 215,2 Дж/г.

При этом по повышению тепловыделения нельзя однозначно судить о повышении или понижении прочности [259]. Однако связь между прочностью и пористостью цементного камня все-таки наблюдается, поскольку пористость зависит от степени гидратации, интегральным показателем которой является тепловыделение [260]. Увеличение тепловыделения может быть также связано с образованием метастабильных алюминатов и гидросиликатов повышенной основности [233].

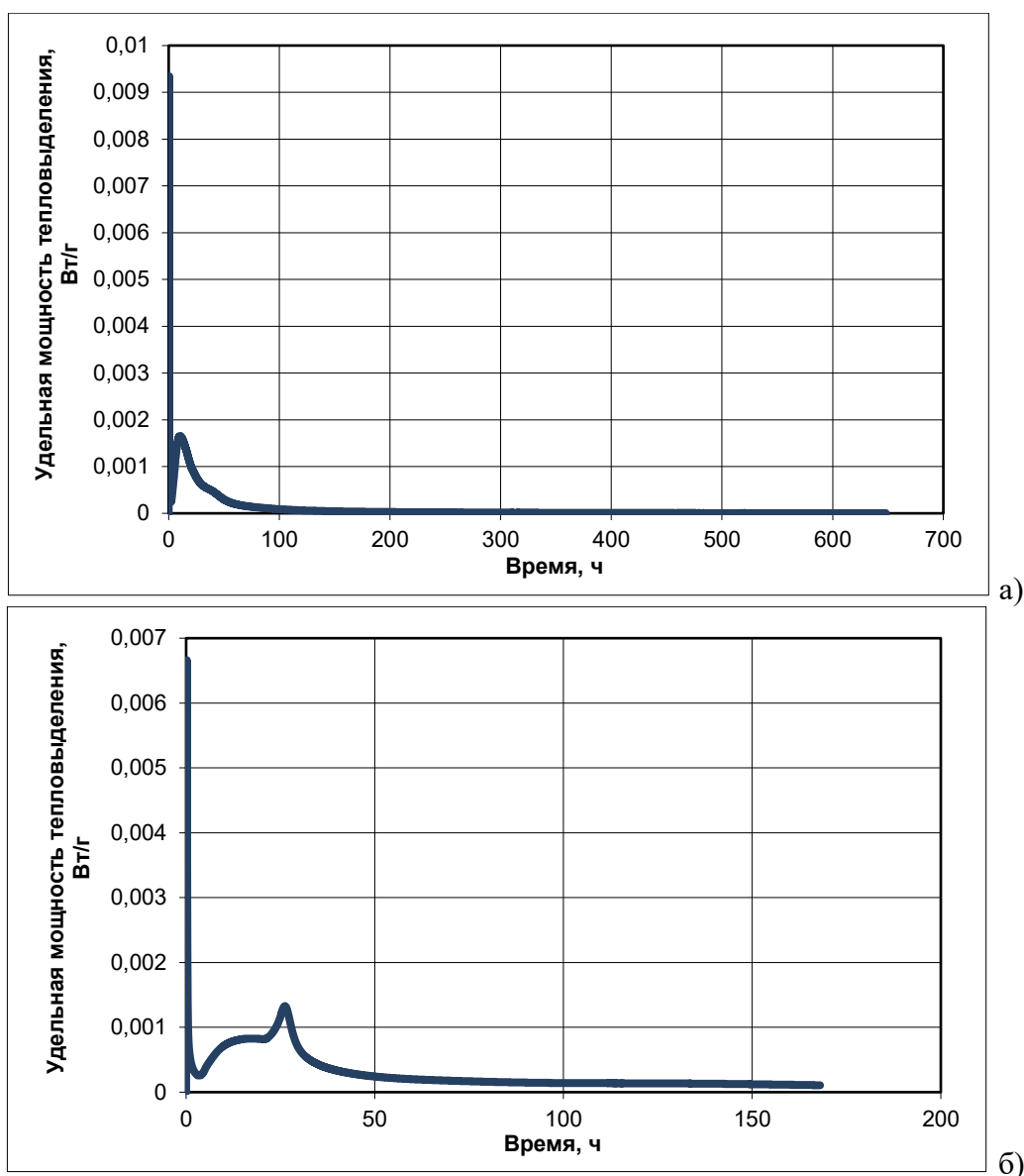


Рисунок 6.4 – Скорость тепловыделения: а – бездобавочного цемента, б – цемента с 10-% термоактивированной Гл1

Дальнейшие исследования проводили с термоактивированными образцами в присутствии NaOH. Было решено увеличить количество добавки до 25 % с шагом 5 %, чтобы оценить набор прочности и сравнить с аналогичной глиной, термообработанной без активаторов. Предварительно изучено влияние добавок на свойства цементного теста, а также водопоглощение и пористость цементного камня (табл. 6.3).

Ожидаемый рост нормальной плотности и удлинение, как начала, так и конца схватывания наблюдается у всех составов с термоактивированной монтмориллонитовой глины Гл1. Это связано со способностью глины впитывать влагу, кроме того, термоактивированные глины сами по себе способны

образовывать вяжущее систему при определенных условиях. Помимо этого, время схватывания увеличивается за счет химического состава добавок. Чем выше соотношение Si/Al в глине, тем медленнее протекает реакция гидратации [261].

Таблица 6.3 – Свойства цемента с термоактивированной глиной

№	Составы	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Водопоглощение, %	Пористость, %
			начало	конец		
0	Портландцемент (ПЦ)	32,2	45	120	12,7	13,2
1	ПЦ + т/а Гл1 5 %	35,6	50	135	12,5	12,8
2	ПЦ + т/а Гл1 10 %	37,5	60	140	12,1	12,3
3	ПЦ + т/а Гл1 15 %	39,3	65	145	11,8	11,2
4	ПЦ + т/а Гл1 20 %	40,2	75	155	11,4	10,8
5	ПЦ + т/а Гл1 25 %	43,1	85	170	12,2	12,5

Полученные результаты показывают, что как у цемента с термообработанными и пилларированными глинами, так и у цемента с геопалимерными глинами наблюдается снижение показателя водопоглощения и пористости с 12,7 % до 11,4 % и с 13,2 % до 10,8 % соответственно. Такой результат достигнут при введении термоактивированной глины в количестве 20 % масс. При дальнейшем увеличении концентрации добавки в цементе водопоглощение и пористость начинают расти, но при этом показатели все еще ниже, чем у бездобавочного образца (ПЦ).

Прочность исследуемых образцов к 28 сут твердения также значительно вырастает за счет низкой пористости (рис. 6.5).

Максимальной прочностью характеризуется образец с 20-% содержанием термоактивированной Гл1 – 30,1 МПа на изгиб и 89,6 МПа на сжатие. Высокие значения связаны как с реакцией геопалимеризации внутри образца, так и с самими образцами – испытания проводились на лабораторных образцах размером 10×10×30 мм. Вероятно, при проведении испытаний на стандартных образцах прочность будет ниже на 10-15 МПа. Прочностные показатели коррелируют с полученными данными по пористости и водопоглощению – при введении термоактивированной добавки от 5 % до 20 % наблюдается активный набор прочности, после чего начинается ее спад, что, вероятно, связано с замедлением реакции геопалимеризации.

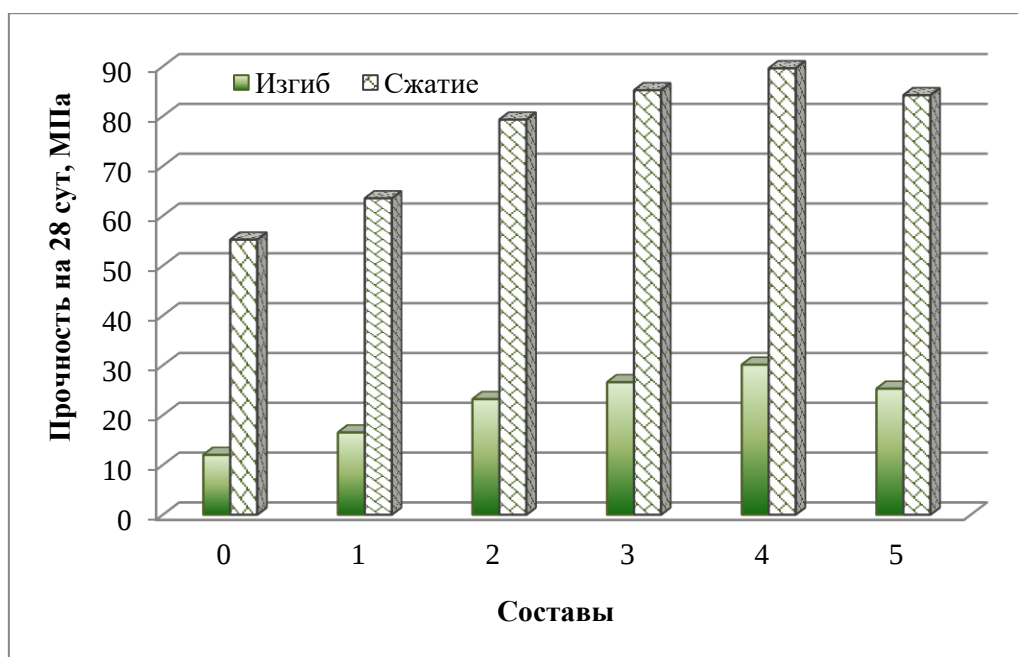


Рисунок 6.5 – Прочность цемента с термоактивированной глиной, составы согласно табл. 6.3

6.3 Цементы с повышенной коррозионной стойкостью на основе термощелочеактивированных глин

Особый интерес представляет способность цементов и бетонов на их основе противостоять агрессивным средам. Реакционноспособный SiO_2 , содержащийся как в цементе, так и в заполнителях, способен взаимодействовать со щелочами, вызывая щелоче-кремнеземную внутреннюю реакцию, которая может приводить к значимым разрушениям готового изделия [262]. Поэтому оценивалась степень деформации образцов (их расширение) согласно методике RILEM AAR-2 [263]. Стандартные образцы $40 \times 40 \times 160$ мм с водоцементным отношением равным 0,47 погружались в 80°C 1М раствор NaOH на 28 сут твердения (рис. 6.6). Так как реакции с кремнеземом протекают медленно, оценка деформации образцов проводилась на 14, 21 и 28 сут [264].

Считается допустимым расширение 0,075-0,080 % [253]. Все образцы, кроме рядового портландцемента (рис. 6.6, состав № 0) не превышают критический показатель по расширению, что свидетельствует и о полноте протекания реакции геополимеризации во время кальцинации глины, и об отсутствии реакционного кварца, который мог бы вступить в реакцию с NaOH. Можно сделать вывод, что термоактивированные глины уменьшают деформацию цемента, а, значит,

эффективно будут справляться со щелочной коррозией цемента и бетона, в последующем.

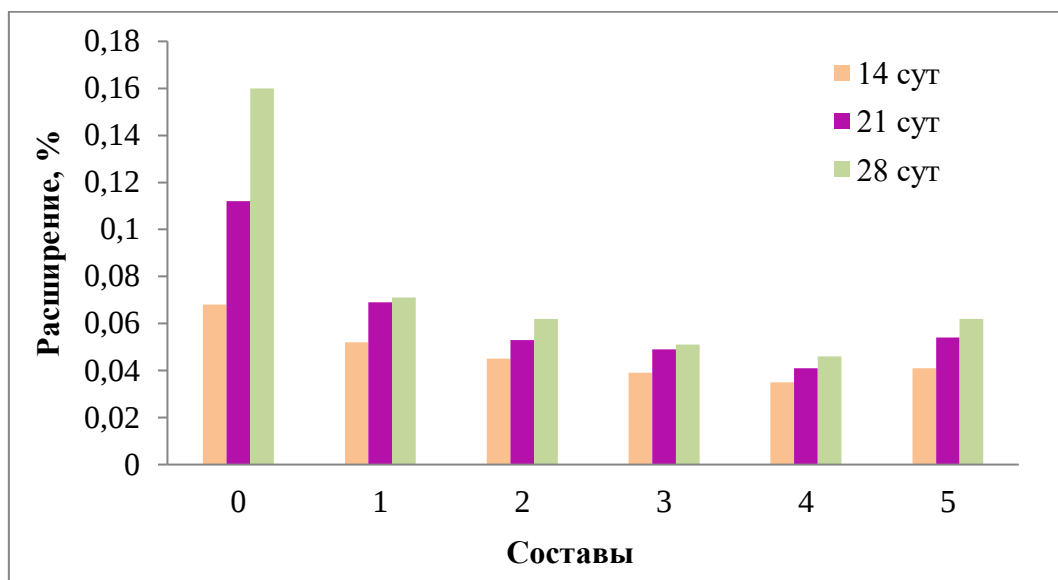


Рисунок 6.6 – Расширение образцов в 1М растворе при T = 80 °C

Также оценивали стойкость к сульфатной коррозии (рис. 6.7).

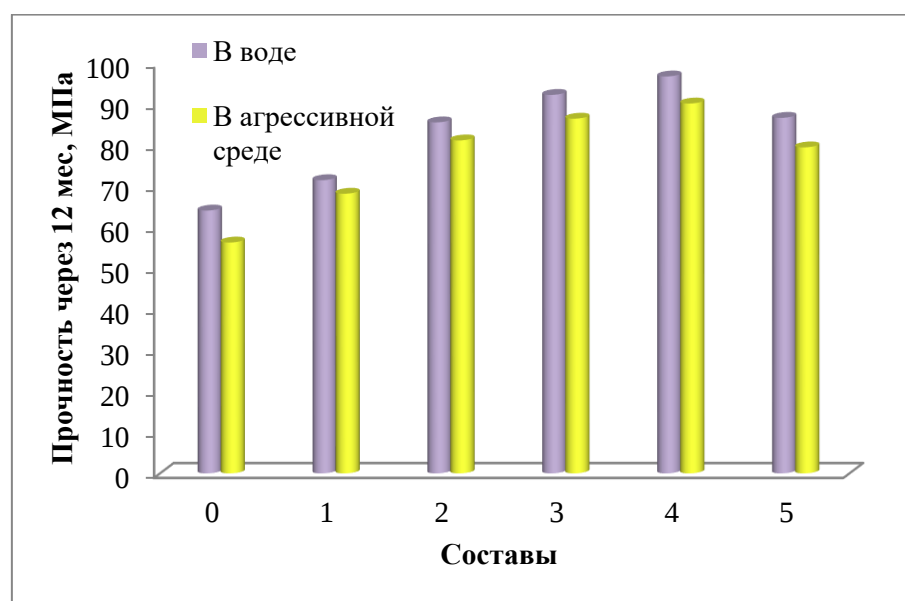


Рисунок 6.7 – Прочность цемента с т/а глиной через 12 месяцев после твердения в воде и 5-% растворе Na₂SO₄

Как и ожидалось, прочность цемента с т/а глинами в условиях агрессивной сульфатной среды подвергается меньшим деформационным изменениям, чем рядовой цемент. Коэффициент сульфатостойкости через 12 мес твердения для состава № 4 составляет 0,93, что несколько ниже, чем для составов № 1-3 – коэффициент стойкости которых колеблется от 0,94 до 0,95. В рамках погрешности можно считать, что данные показатели фактически одинаковы и можно сделать

вывод о сходимости результатов. Прочность для состава с предельным содержанием добавки – 25 % резко уменьшается, что также сопоставимо с ранее полученными данными по прочности, пористости и расширению в щелочной среде.

Чтобы подтвердить полученные данные, образцы исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 6.8).

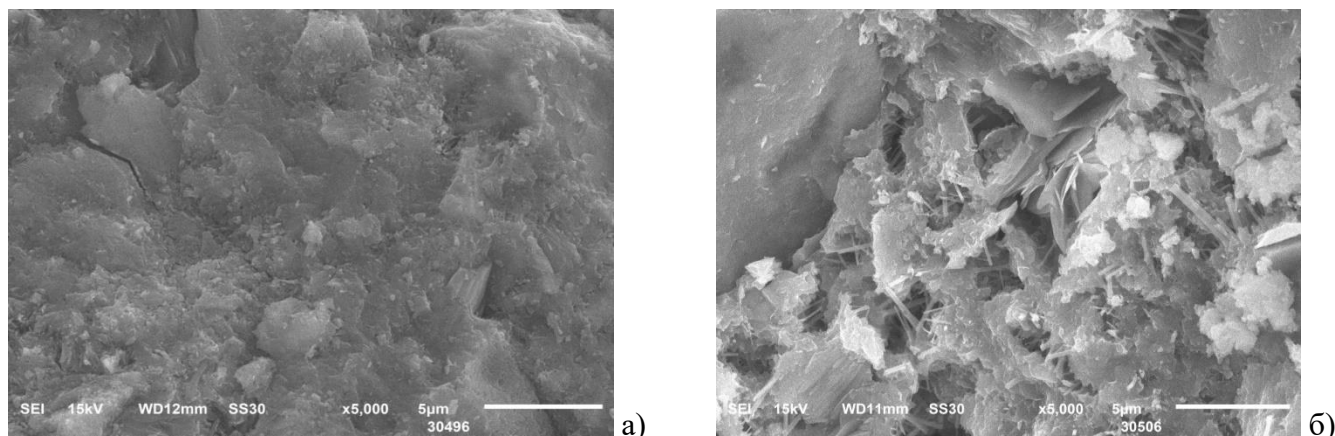


Рисунок 6.8 – Микроструктура цемента: а – с т/а Гл1 в количестве 15 % (состав № 3), б – с т/а Гл1 в количестве 20 % (состав № 4) согласно табл. 6.3

На фотографиях представлены два образца с максимальной прочностью – 15 % добавки (рис. 6.8, а) и 20 % добавки (рис. 6.8, б). Структура образцов плотная, хорошо сформированная, без видимых дефектов и пор. На рис. 6.8 (б) можно наблюдать большое скопление закристаллизованных гидроксидов кальция в виде закрученных листочков с острыми краями и игольчатых кристаллов [265]. Микроструктура соответствует данным по прочности и коррозионной стойкости – плотная структура позволяет достичь высоких показателей прочности, а также не разрушается под действием агрессивных сред, в отличие от рядового цемента.

6.4 Выводы

Таким образом, изучение цемента с геополимерными глинами позволяет сделать следующие выводы:

1. Механизм геополимеризации, основанный на растворении оксидов кремния и алюминия в щелочной среде и их дальнейшем участии в образовании геополимерных цепочек, можно использовать не только для создания геополимерных цементов, но и для получения геополимерных глин. Так называемые термоактивированные глины следует обжигать в присутствии

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

2. Методом ИК-спектроскопии, который является одним из эффективных способов изучения термоактивированных глин, установлены широкие колебания О-Н групп в диапазоне 3100-3400 см⁻¹ после термоактивации, что позволяет сделать вывод о наличии реактивных центров – продуктов геополимеризации. Установлено, что монтмориллонитовая глина в большей степени подвергается процессу геополимеризации.

3. Пуццолановая активность термоактивированных глин выше по сравнению с термообработанными образцами, несмотря на снижение температуры обжига на 100 °С. 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.

4. Доказано, что образование геополимеров и термоактивация глин с помощью щелочей имеют схожий механизм. Обработка щелочью перед термообработкой позволяет полностью активировать глину. Это дает возможность не только объединить два процесса: дегидроксилирование глины и образование геополимерных связей, но и создать новый вид пуццолановых добавок.

5. Установлено, что термоактивированные щелочными растворами глины повышают прочность цемента интенсивнее, чем термообработанные. Вводимые добавки в первые двое суток несколько замедляют набор прочности на сжатие, чего нельзя сказать о прочности на изгиб (прочности практически одинаковы). После 3 сут твердения происходит интенсивный рост прочности на сжатие для образцов с термоактивированными добавками. При этом прочность цемента с термообработанной глиной (на сжатие) до 7 сут твердения практически соответствует прочности бездобавочного образца. Повышение прочности на изгиб с 12,0 МПа (для БД) до 23,2 МПа (для т/а Гл1 с NaOH) может быть связано с перераспределением напряжений и упрочнением структуры. Модуль упругости добавок больше, чем у цементного камня, за счет этого концентрация напряжений

фиксируется на частицах термоактивированных глин, что и приводит к увеличению механической прочности. А упрочнение структуры происходит за счет активных центров геополимерных добавок, которые образуют достаточное количество гидроксидов кальция в результате взаимодействия с портландитом. За счет уплотнения структуры повышается и прочность на сжатие разработанных цементов.

6. Исследование тепловыделения цемента с добавками показало, что кривая тепловыделения цемента с геополимерной глиной выше и прирост фиксируется в течение первых суток, в то время как для рядового цемента интенсивный прирост лишь в первые 12 ч. Увеличение тепловыделения может быть также связано с образованием метастабильных алюминатов и гидроксидов повышенной основности. При этом однозначной связи между тепловыделением и прочностью не выявлено.

7. Для всех составов с термоактивированными глинами наблюдается рост нормальной густоты и удлинение, как начала, так и конца схватывания. Это связано со способностью глины впитывать влагу, кроме того, термоактивированные глины сами по себе способны образовывать вяжущую систему при определенных условиях. Время схватывания увеличивается за счет химического состава добавок. Чем выше соотношение Si/Al в глине, тем медленнее протекает реакция гидратации.

8. Максимальной прочностью характеризуется образец с 20-% содержанием термоактивированной Гл1 – 30,1 МПа на изгиб и 89,6 МПа на сжатие. Прочностные показатели коррелируют с полученными данными по пористости и водопоглощению – при введении термоактивированной добавки от 5 % до 20 % наблюдается активный набор прочности, после чего начинается ее спад, что, вероятно, связано с замедлением реакции геополимеризации.

9. Все образцы выдержали испытания в агрессивных средах. Расширение (деформация) образцов в щелочном растворе не превышает допустимого критического значения – 0,080 %. А, значит, что термоактивированные глины уменьшают деформацию цемента и эффективно справляются со щелочной коррозией цемента и бетона, в последующем. Изучена способность цемента с

термоактивированными глинами противостоять сульфатной коррозии. Все образцы также успешно прошли испытания, коэффициент сульфатной стойкости не ниже 0,93, что связано с низкой пористостью образцов (10,8 %). Достичь таких показателей возможно за счет плотной структуры цемента с добавками.

ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА НИЗКОУГЛЕРОДНОГО ЦЕМЕНТА

Последние годы особо остро стоят экологические вопросы, так как атмосфера земли сильно загрязнена, что сказывается на климате, его изменении, а, значит, и на всех людях. Не так давно понятие «парниковый эффект» воспринимали, как иллюзию или миф, который придуман учеными [266]. Но уже сейчас по всему миру принимаются кардинальные меры по борьбе, как с парниковым эффектом, так и антропогенными изменениями климата, в целом [267].

Парниковый эффект формируют различные газообразные вещества, которые скапливаются в нижних слоях атмосферы и удерживают тепловое излучение, не позволяя ему вернуться в космическое пространство, что провоцирует перегрев поверхности Земли [268]. Углекислый газ – один из основных источников парникового эффекта [269-270], так как образуется в результате почти любой деятельности человека [271].

Цементная промышленность – является одной из ключевых отраслей, которая ответственна за выбросы CO_2 [272]. При производстве 1 т цемента выделяется более 800 кг углекислого и до 60 % из них – за счет декарбонизации известняка, который является ключевым компонентом для производства портландцементного клинкера [214]¹³.

Чтобы снизить данный показатель, необходимо применять современные технологии при производстве цемента и разрабатывать альтернативные виды исходных материалов для производства цемента, которые позволят не только снизить клинкер-фактор, но и улучшить качество готовой продукции [273]¹⁴. Особое внимание уделяется природным глинам, карьеры которых находятся в доступности у любого цементного производства [4, 274]¹⁵.

Подробно механизмы влияния различных видов глин рассмотрены в предыдущих разделах. При этом запатентованный способ производства

¹³ Смольская Е.А., Потапова Е.Н. Влияние комплексной добавки известняка и кальцинированной глины на свойства низкоуглеродного цемента // Успехи в химии и химической технологии, 2023. Т. 37, № 5(267). С. 168-171.

¹⁴ Смольская Е.А., Потапова Е.Н., Волосатова А.А., Рудомазин В.В. Создание низкоуглеродного цемента – шаг к «зеленой» трансформации цементной промышленности // Техника и технология силикатов, 2025. Т. 32, № 2. С. 4-10.

¹⁵ Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Влияние термообработанных глин на прочность портландцемента // Успехи в химии и химической технологии, 2019. Т. 33, № 4. С. 63-65.

низкоуглеродного цемента [42]¹⁶ включает не только термообработку глин, но и подбор карбонатной составляющей. Дело в том, что с помощью комплексной добавки, состоящей из кальцинированного алюмосиликата и известняка, возможно достичь максимального синергетического эффекта при производстве «зеленого» цемента [275-277]¹⁷. За счет чего возможно снизить выбросы CO₂ до 30-50 %.

Всемирная ассоциация производителей цемента и бетона разработала дорожную карту, согласно которой необходимо к 2050 достичь нулевых выбросов парниковых газов [278]. А, согласно Климатической доктрине, Россия планирует достичь углеродной нейтральности к 2060 [279]. Поэтому разработка низкоуглеродных составов цементов с каждым годом набирает всю большую популярность и актуальность.

Особое внимание следует уделять карбонатным добавкам, так как в комплексе с кальцинированными глинами, они могут снизить клинкер-фактор до 0,5. Долгое время известняк считался инертной минеральной добавкой и его количество в цементе обычно ограничивается 15 % [280], что связано с дальнейшим ухудшением механических характеристик цементного камня. Но в тоже время, ряд исследований позволяют предположить, что во время гидратации цемента с известняком формируются твердые растворы между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [51, 55, 281-282], которые уплотняют структуру и делают цемент прочнее.

7.1 Состав, структура и активность карбонатных добавок

В связи с этим, исследовано не только влияние известняка на свойства цемента, но и других карбонатных добавок, таких как мергель и доломит, чтобы оценить возможность расширения сырьевой базы при производстве композиционных цементов.

¹⁶ Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н., Корчунов И.В., Сивков С.П. Способ производства низкоуглеродного цемента. Патент на изобретение № 2777761 от 09.08.2022 г.

¹⁷ Смольская Е.А., Ланцкова М.Д., Потапова Е.Н. Свойства низкоуглеродного цемента // Химия и химическая технология в XXI веке, 2023. Т. 1. С. 169-170.

Согласно проведенным физико-химическим анализам природный известняк состоит на 96-98 % из кальцита и содержит кварц, пирит, доломит и магнезит от 0,05 до 1,5 %. Химический состав доломита и мергеля более разнообразный (табл. 2.5).

Мергель – осадочная порода карбонатно-глинистого состава [283], что подтверждено проведенным анализом, так как в составе преобладает не только оксид кальция, но и оксиды кремния и алюминия, что характерно для алюмосиликатных компонентов. Значит, потенциал данной добавки больше, чем известняка или доломита, так как при термической обработке мергеля возможна активация алюмосиликатной составляющей. Доломит же содержит в достаточном количестве оксид магния, помимо оксида кальция. Поэтому термообработку известняка или доломита проводить нельзя, так как возможно высвобождение связанных оксидов кальция и магния (разложения кальцита и доломита), что может привести к негативным последствиям – разрушению цементного камня. Кроме того, доломит способен разрушить цементную матрицу за счет реакции дедоломитизации, иными словами, гидроксид кальция из цементного теста может вступить в реакцию с доломитом, тем самым, расширив поровое пространство, что и приведет к разрушению [284-285].

Чтобы подтвердить или опровергнуть эти данные, все образцы исследованы различными методами, чтобы определить их пригодность для использования в качестве добавки в цемент.

С помощью РФА установлено, что мергель содержит монтмориллонит, пиррофиллит, кальцит и кремнезем. А доломит практически полностью состоит из минерала доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Мергель исследован с помощью дифференциально-термического анализа, что позволило установить его способность разлагаться подобно природной глине (рис. 7.1).

Мергель нагревали до 1000 °С, что позволило определить температуры разложения как алюмосиликатной составляющей, так и карбонатной. На дериватограмме (рис. 7.1) выделено три основных этапа разложения: 1 –

разложения монтмориллонита и пиррофиллита (от 650 °C до 700 °C), 2 – разложение кальцита (от 700 °C до 850 °C) и 3 – образование нового кристаллического соединения, вероятно, муллита (от 900 °C и выше).

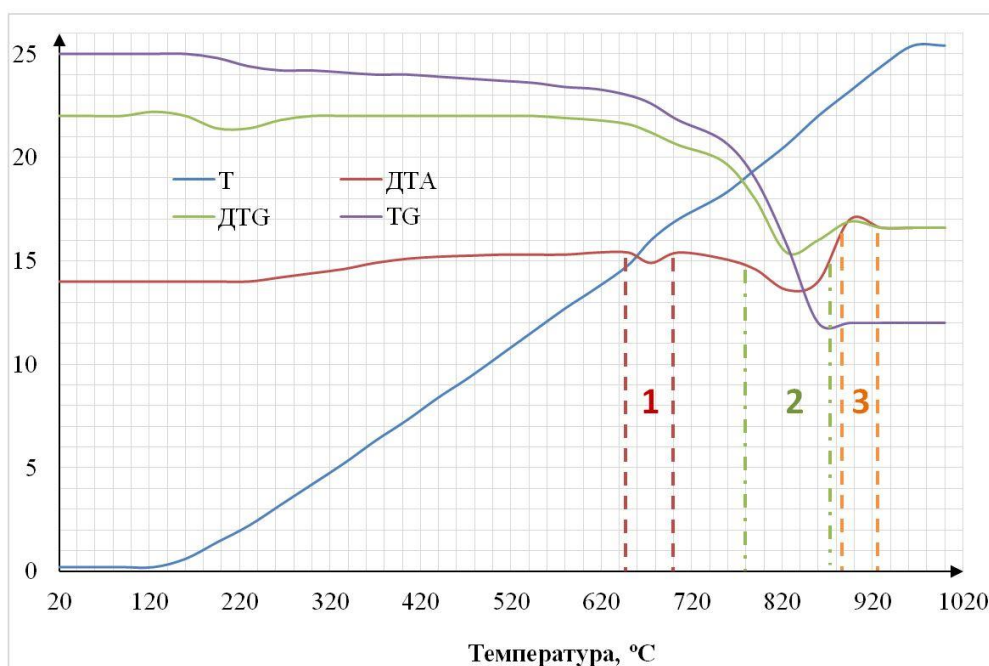


Рисунок 7.1 – Дериватограмма природного мергеля

Эндотермическая кривая алюмосиликатной составляющей (зона 1, рис. 7.1) достаточно короткая, что связано с небольшим количеством монтмориллонита и пиррофиллита в составе мергеля, но все-таки достаточным, чтобы реакция протекала. А эндотермическая кривая кальцита (зона 2, рис. 7.1), напротив, более широкая и впалая, так как его количество превалирует, и реакция протекает интенсивнее, с большим тепловыделением. Экзотермическая кривая (зона 3, рис. 7.1) и эндотермическая кривая кальцита плавно перетекают одна в другую, так как реакции происходят в высокотемпературной зоне, которая сопровождается и преобразованием монтмориллонита в муллит, и дальнейшей декарбонизацией кальцита, поэтому два пика накладываются друг на друга.

Таким образом, мергель необходимо активировать в диапазоне температур от 600 °C до 700 °C, нагрев при более высокой температуре будет высвобождать оксид кальция в результате разложения кальцита, что для получения пуццолановых добавок недопустимо.

Определение пуццолановой активности термообработанного мергеля позволила установить температуру обжига, при которой возможно достичь максимальной активации алюмосиликатной составляющей (рис. 7.2).

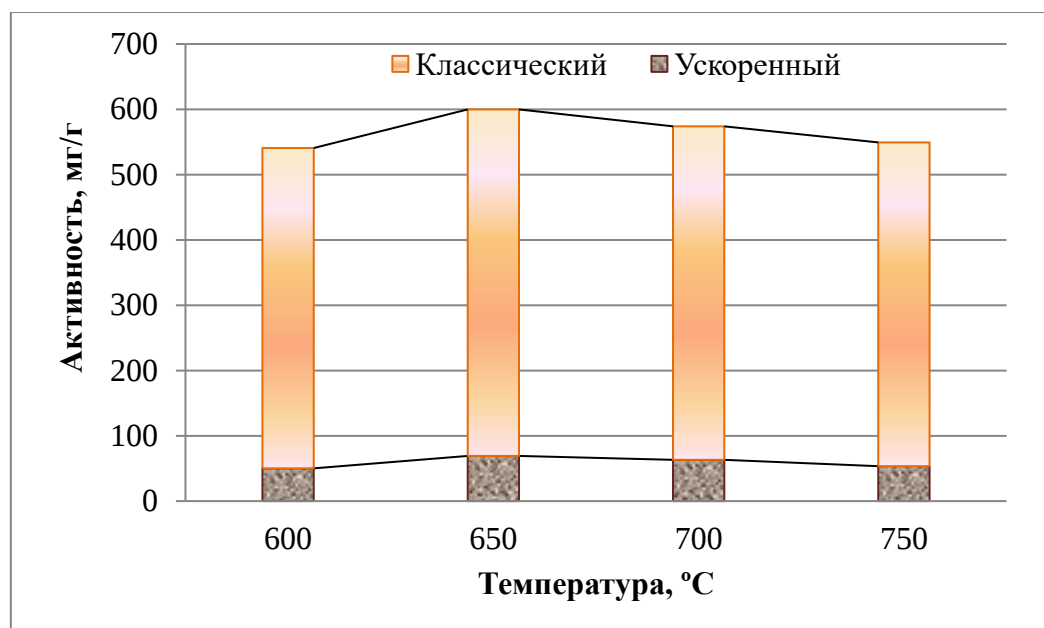


Рисунок 7.2 – Пуццолановая активность термообработанного мергеля

Так, оптимальный режим обжига мергеля составляет 650 °C в течение 60 мин, так как при данных параметрах достигается максимальная пуццолановая активность – 530,6 мг/г (классическим методом – в течение 30 дней) и 69,2 мг/г (ускоренным методом – в течение двое суток). С повышением температуры понижается и активность, что связано с кристаллизацией алюмосиликатов и их перестроением.

В ходе эксперимента также определена пуццолановая активность известняка и доломита. Установлено, что поглощение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ добавками возможно достичь при тонком измельчении карбонатных добавок (до полного прохождения через сито 008 [286]) – 25,2 мг/г и 16,1 мг/г соответственно. Это означает, что тонкоизмельченные известняк и доломит проявляют низкую пуццолановую активность согласно ускоренной методике. То есть для карбонатных добавок применим механический метод повышения гидравлической активности – измельчение, за счет которого образуются гидрокарбоалюминаты кальция, способные к протеканию реакции в известковом растворе [285].

С помощью метода инфракрасной спектроскопии (рис. 7.3) подтверждено, что мергель содержит как карбонатную составляющую, так и алюмосиликатную.

В области $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ассиметричное валентное колебание CO_3 , 875 см^{-1} – симметричное деформационное колебание CO_3 , 712 см^{-1} – ассиметричное деформационное колебание CO_3 [287-288]. А характерные колебания для алюмосиликатов зафиксированы в областях: $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания Si-O-Si, 798 см^{-1} и 778 см^{-1} – кварцевый дублет, 519 см^{-1} и 470 см^{-1} – деформационные колебания Si-O-Al.

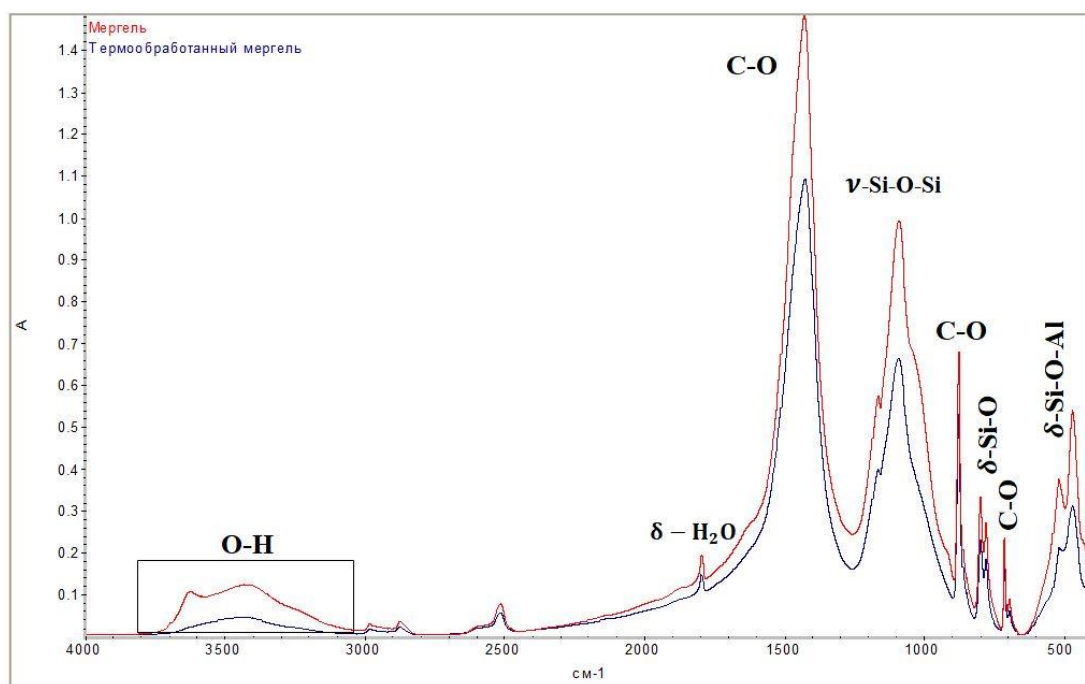


Рисунок 7.3 – ИК-спектрограмма природного и термообработанного при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ мергеля

Интересно, что характер колебаний и их положение после термообработки отличаются от колебаний термообработанных глин. Так как в составе содержатся монтмориллонит и пиррофиллит, схожие по составу и относящиеся к одному и тому же структурному типу 2:1, ожидалось, что спектрограмма по интенсивности (степени поглощения) будет схожа со спектрограммой монтмориллонитовой глины, рассмотренной в Главе 3.

Как было установлено в разделах 3.1 и 5.1, интенсивность поглощения валентных колебаний Si-O-Si возрастает после термообработки, но здесь наблюдается другой механизм. Интенсивность всех колебаний уменьшилась после обжига, но при этом мергель обладает достаточно высокой пуццолановой

активностью, значит, для мергеля, ранее рассмотренный механизм не совсем подходящий. Вероятно, происходит классическое дегидроксилирование монмториллонитовой группы без явного образования активных оксидов кремния и алюминия, что ранее наблюдалось у каолининовой глины после пилларирования (глава 5). Но также на интенсивность колебаний могут влиять колебания кальцита, которые при нагревании уменьшаются и накладываются на алюмосиликатные фазы. Поэтому в данном случае можно говорить об изменении структуру мергеля, но о наличии аморфных оксидов кремния и алюминия – вряд ли [222].

Кроме того, в ряде исследований отмечено понижение интенсивности поглощений не только О-Н групп, но и колебаний Si-O и Si-O-Si(Al). Предполагается, что чем больше закристаллизована фаза, тем выше интенсивность ее колебаний, а форма пиков заостреннее [169, 289-290]. При этом по интенсивности колебаний оценивается скорость дегидроксилирования – чем ниже способность спектров к поглощению, тем выше скорость протекаемой реакции [291]. Если отталкиваться от этого предположения, то можно сделать вывод, что активация мергеля произошла, так как интенсивность колебаний Si-O-Si(Al) уменьшилась на 20-30 %. А также произошла механическая активация добавки за счет измельчения после кальцинации.

7.2 Влияние различных карбонатных добавок на свойства цемента

Так как механизм взаимодействия исследуемых добавок с цементом разный, можно предположить, что и свойства цемента в зависимости от типа добавок будут отличаться.

Различие между действием добавок можно наблюдать уже на первом этапе исследования – по изменению нормальной густоты цементного теста (рис. 7.4).

Все три добавки вводили в цемент в количестве от 5 до 20 %. Как и ожидалось, они понижают водопотребность цемента за счет хорошей водоудерживающей способности [292-293]¹⁸. При введении в цемент известняка и доломита водопотребность цемента резко уменьшается. Это связано с их

¹⁸ Смольская Е.А., Потапова Е.Н., Рудомазин В.В. Низкоуглеродный цемент на основе термоактивированной глины и известняка // III Международная научно-техническая конференция "Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов", 2024. Ташкент. С. 58-59.

способностью выступать в роли «пластификатора» при условии содержания в системе – от 5 до 15 % [286, 294]. Дальнейшее повышение их концентрации в цементе приводит к увеличению водопотребности.

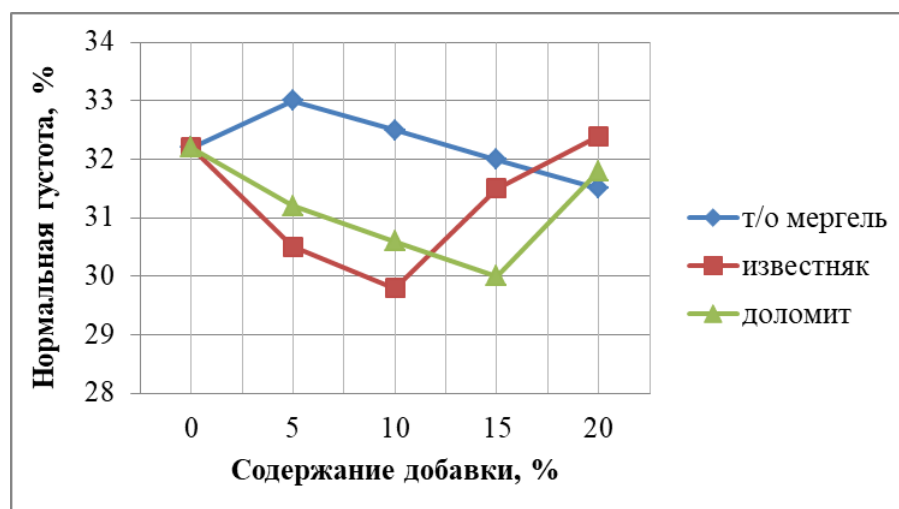


Рисунок 7.4 – Влияние карбонатных добавок на свойства цемента

Термообработанный мергель же, наоборот, при введении его в количестве 5 % незначительно повышает нормальную плотность с 32,2 до 33,0 %, что характерно для цементов с кальцинированными алюмосиликатами [29]¹⁹, а при дальнейшем повышении до 20 % нормальная плотность понижается до 31,5 %, что связано с поглощением части воды затверения частицами мергеля [238]. Таким образом, можно наблюдать комплексное влияние данной добавки на свойства цемента – т/о мергель одновременно проявляет свойства активного алюмосиликата и низкоактивного известняка.

Также установлена взаимосвязь между нормальной плотностью и сроками схватывания цемента с добавками (рис. 7.5-7.6).

С понижением водопотребности цемента с добавками, сокращаются и сроки схватывания, что характерно для добавок известняка (до 35 мин при его содержании – 10 %) и доломита (до 25 мин – при его содержании 15 %). А термообработанный мергель вначале (при введении 5 %) незначительно удлиняет начало схватывания на 5 мин, а затем снижает (при его содержании – 20 %) на 10 мин – до 35 мин, по сравнению с бездобавочным цементом, для которого начало схватывания составляет 45 мин (рис. 7.5).

¹⁹ Dmitrieva E., Potapova E. The effect of heat-treated polymineral clays on the properties of Portland cement paste // Materials Today: Proceedings, 2021. Т. 38, № 4. Pp. 1663-1668.

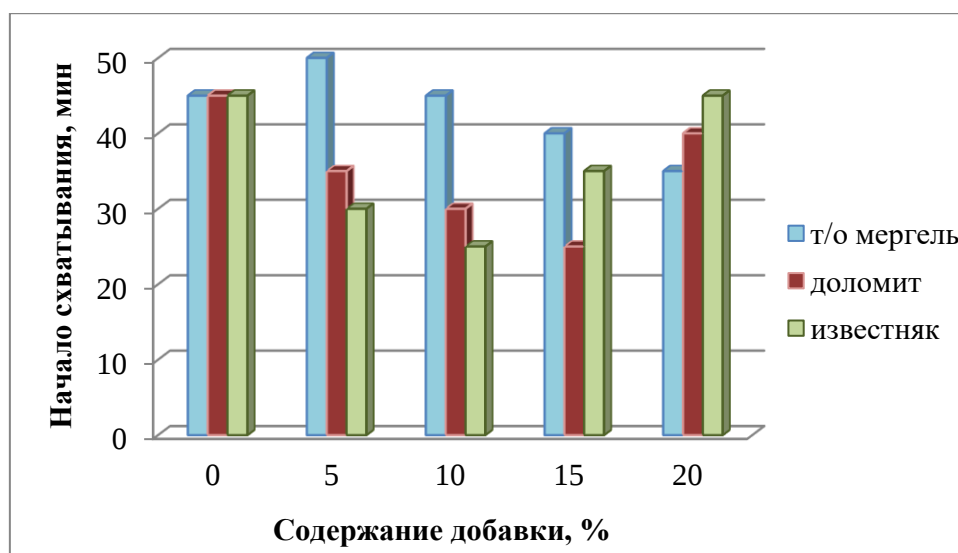


Рисунок 7.5 – Влияние карбонатных добавок на начало схватывания цемента

Аналогичную зависимость можно наблюдать и для конца схватывания цемента с добавками (рис. 7.6).

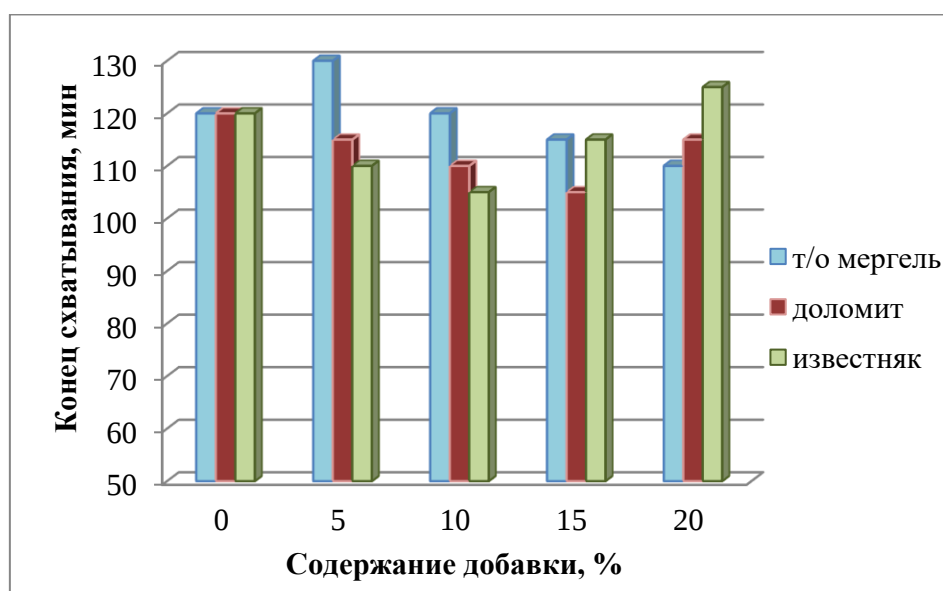


Рисунок 7.6 – Влияние карбонатных добавок на конец схватывания цемента

Конец схватывания рядового цемента составляет 120 мин. При введении известняка от 5 до 10 % включительно наблюдается сокращение конца схватывания со 110 мин до 105 мин соответственно, а для доломита – при его содержании от 5 до 15 % сокращение с 115 мин до 105 соответственно. Т/о мергель вначале (5 % добавки) удлиняет конец схватывания на 10 мин, а с увеличением его концентрации в цементе сокращает данный показатель до 110 мин (20 % добавки).

В целом, данная зависимость понятна и характерна для карбонатных добавок, не считая термообработанного мергеля, который относится и к алюмосиликатам.

Карбонатные добавки уменьшают сроки схватывания, так как ускоряют процесс гидролиза минералов-силикатов за счет связывания портландита в карбонатсодержащие соединения (гидрокарбонаты кальция и магния) [295-296]. Однако, достигая определенной концентрации в цементной системе, в данном случае, для известняка – 10 %, для доломита – 15 %, сроки схватывания начинают удлиняться за счет понижения pH среды ввиду недостаточного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в системе (портландит образуется медленнее, чем протекает реакция между ним и карбонатной составляющей) [50, 297].

Чтобы оценить качество цемента с карбонатными добавками, изучена кинетика набора прочности с 1 сут твердения до 28 сут включительно (рис. 7.7-7.8).

Прочность на изгиб (рис. 7.7) коррелируется с данными по нормальной густоте цемента.

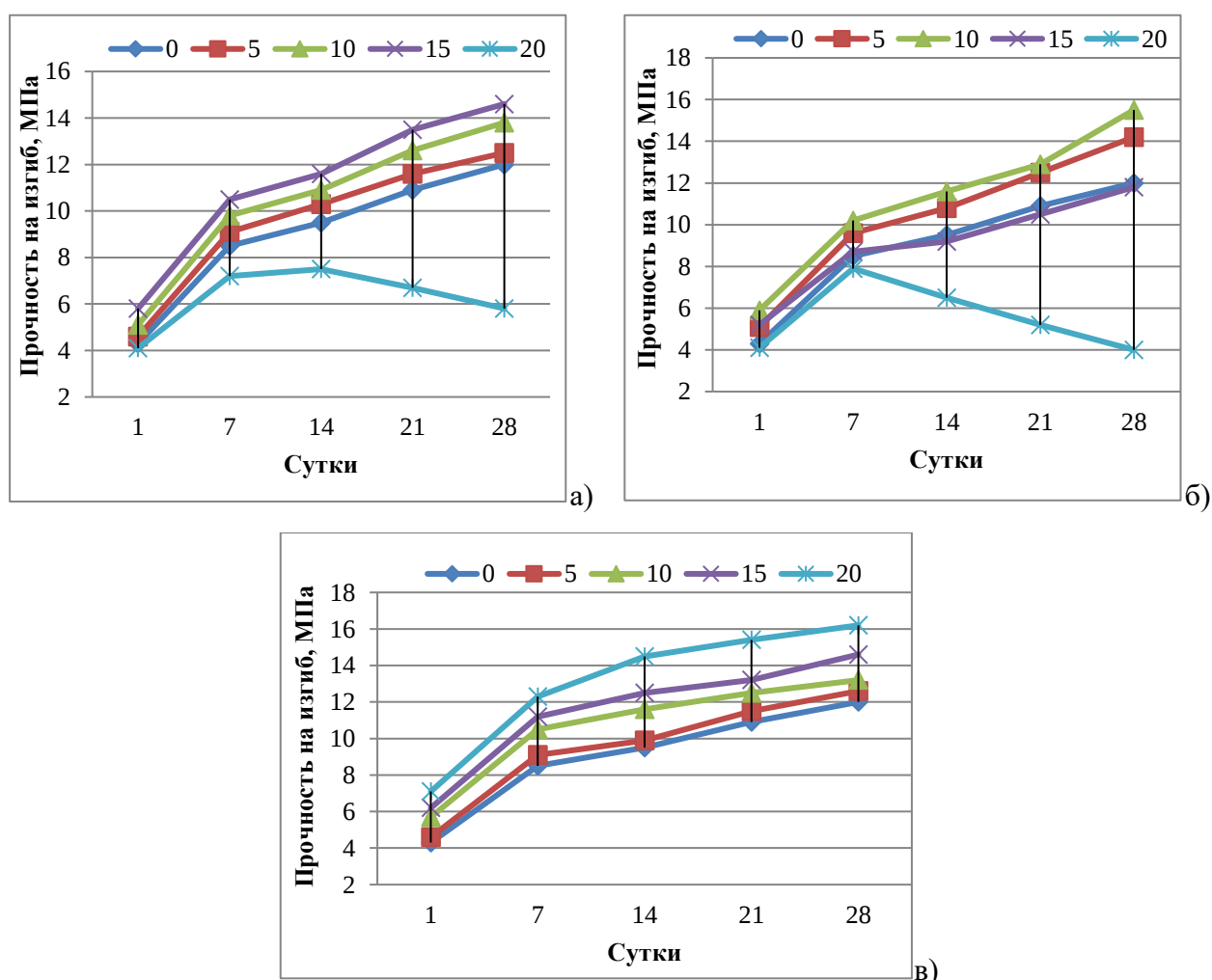


Рисунок 7.7 – Кинетика набора прочности на изгиб цемента с добавками:
а – доломит; б – известняк; в – т/о мергель

Чем выше показатель водопотребности, тем ниже прочность цемента. Так, для состава с доломитом оптимальное его содержание – 15 %, после чего прочность уменьшается относительно бездобавочного цемента (рис. 7.7, а). Аналогичная картина наблюдается и для составов с известняком (рис. 7.7, б), за исключением его концентрации по отношению к цементу. Предельно допустимое значение – 10 %, при дальнейшем увеличении концентрации до 15 % прочность вначале становится незначительно меньше по отношению к бездобавочному, а при концентрации – 20 % и вовсе теряет прочность к 28 суткам твердения до 4,1 МПа (рис. 7.7, б), что схоже с данными, полученными другими авторами [54, 298-299]. А прочность цемента с т/о мергелем продолжает расти при его содержании 20 % в цементе (рис. 7.7, в) и достигает 16,2 МПа на 28 сутки твердения, что в 1,4 раза больше, чем для бездобавочного цемента.

Прочность на сжатие имеет такой же характер набора прочности (рис. 7.8).

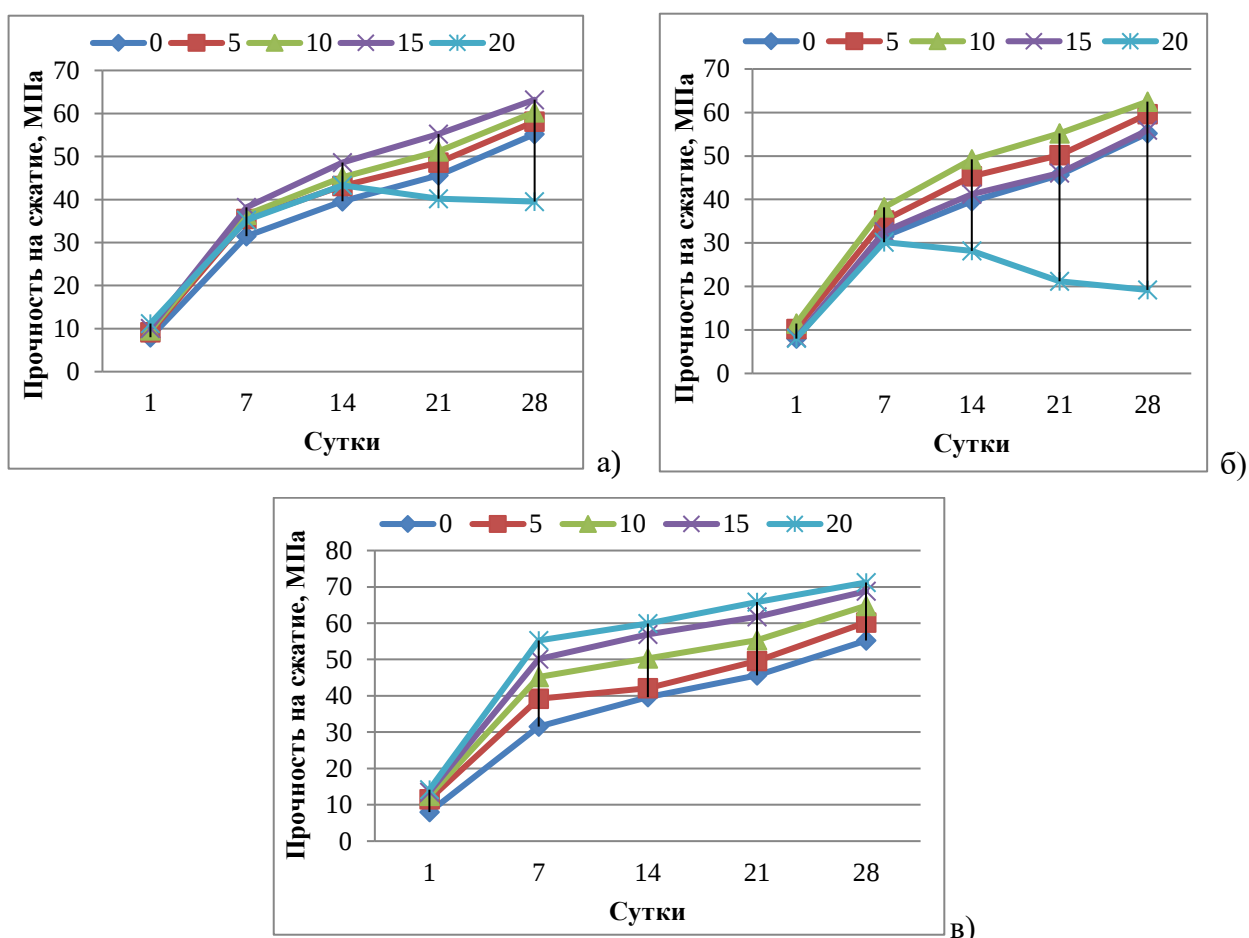


Рисунок 7.8 – Кинетика набора прочности на сжатие цемента с добавками:
а – доломит; б – известняк; в – т/о мергель

Предельно допустимое содержание карбонатных добавок в цементе – 15 % – доломита (рис. 7.8, а) и 10 % (рис. 7.8, б) – известняка, при дальнейшем увеличении их содержания наблюдается потеря прочности относительно бездобавочного цемента. Повышение прочности цемента с известняком связано с химической активацией карбонатных пород и образованием гидрокарбоалюмината кальция, гидрокарбоната кальция и гидросульфокарбосиликата кальция [300-301]. А добавка доломита параллельно заполняет пустоты между частицами клинкерных минералов и способствует формированию плотного камня [302-303]. Излишнее количество добавки образуется «балласт» в цементном камне, что приводит к потерям прочности [285].

Т/о мергель повышает прочность цемента пропорционально его содержанию в системе (рис. 7.8, в). Прочность цемента повышается с 55,2 МПа до 71,2 МПа, что связано с пуццолановой активностью мергеля, которые уплотняет систему за счет образования дополнительного количества геля гидросиликатов кальция, что исключает растрескивание образцов на поздних сроках твердения [304-305].

На финальном этапе исследования свойств цемента с карбонатными добавками проведена сканирующая-электронная микроскопия (рис. 7.9).

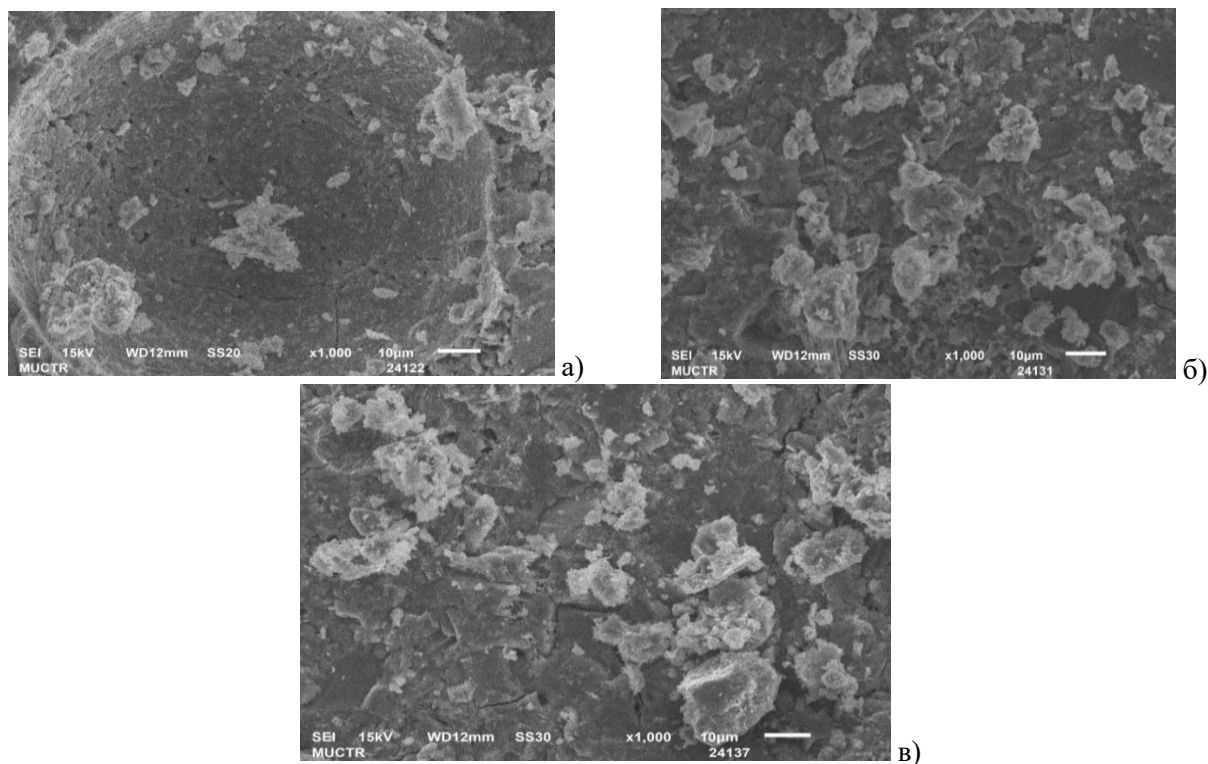


Рисунок 7.9 – Микроструктура цементного камня с добавками:
а – 10 % известняка, б – 15 % доломита, в – 20 % мергеля. 28 сут твердения

Добавки вводили в предельно-допустимом количестве, которое было определено на основании показателей нормальной густоты, сроков схватывания и прочности. Так, известняк вводили в количестве 10 % по массе цемента (рис. 7.9, а), доломит – 15 % (рис. 7.9, б), т/о мергель – 20 % (рис. 7.9, в). Такое соотношение позволило получить практически одинаково-плотную структуру цемента. При 1000-кратном увеличении можно заметить, что между цементной матрицей и добавками образуется плотный контакт, отсутствуют поры, трещины и зазоры [306], что и обеспечивает прирост прочности цемента с добавками.

7.3 Снижение клинкер-фактора с помощью комплексных добавок

В предыдущих главах достаточно подробно изучены свойства цемента с отдельными добавками, которые могут проявлять пуццолановую активность и значительно снизить количество клинкера в системе.

Данный раздел посвящен непосредственной разработке низкоуглеродных цементов, подбору оптимального содержания комплексных добавок для достижения максимальной прочности и химической стойкости.

На первом этапе были выбраны лучшие по прочностным характеристикам составы (табл. 7.1).

Таблица 7.1 – Разработанные составы цементов с различными алюмосиликатами и их прочность

№	Состав	Содержание добавки, %	Прочность на 28 сут твердения, МПа	
			Изгиб	Сжатие
1	ПЦ	0	12,0	55,2
2	ПЦ + т/о Гл11	20	23,9	87,8
3	ПЦ + т/а Гл1	20	30,1	89,6
4	ПЦ + ПМ	15	19,5	68,5
5	ПЦ + т/о ОСВ	15	22,5	60,3
6	ПЦ + ЗРШ	15	20,1	67,2
7	ПЦ + т/о Мер	20	16,2	71,2
8	ПЦ + метаксаолин	20	17,1	66,2

Сравнивали образцы цемента с термообработанной каолиновой глиной (табл. 7.1, состав ПЦ + т/о Гл11), с термоактивированной NaOH монтмориллонитовой глиной (табл. 7.1, состав ПЦ + т/а Гл1), с пилларированной монтмориллонитовой глиной (табл. 7.1, состав ПЦ + ПМ), с термообработанным осадком сточных вод (табл. 7.1, состав ПЦ + т/о ОСВ), с золой рисовой шелухи

(табл. 7.1, состав ПЦ + ЗРШ), с термообработанным мергелем (табл. 7.1, состав ПЦ + т/о Мер) и, в качестве сравнения, – состав с промышленным метакеолином (табл. 7.1, состав ПЦ + метакеолин).

Как было доказано ранее, все образцы обладают повышенной прочностью на 28 сут твердения, при этом для всех образцов характерно высокое значение прочности даже по сравнению с метакеолином, который долгое время считается самой активной минеральной добавкой [307-308].

Чтобы удостовериться в полученных данных, проведены испытания на прочность разработанных цементов на стандартных образцах согласно ГОСТ 30744-2001 (рис. 7.10).

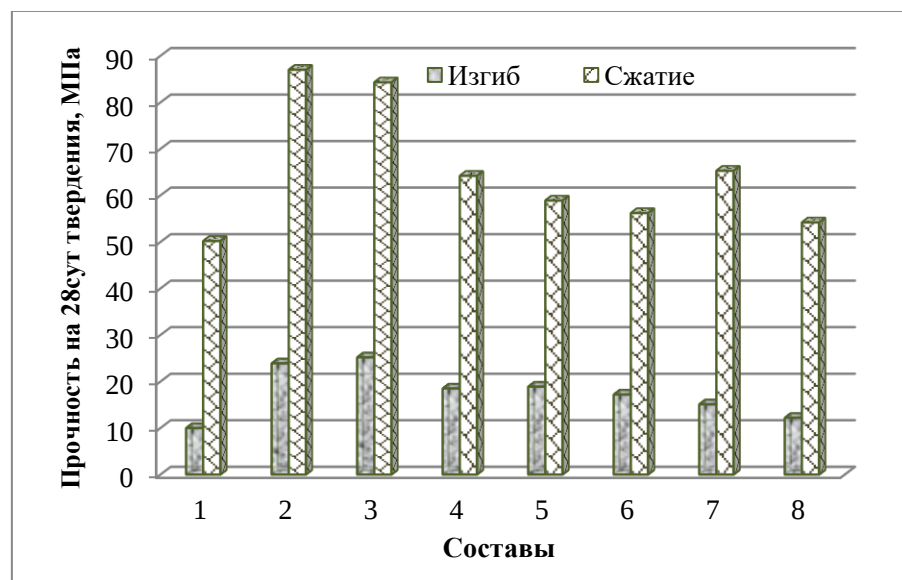


Рисунок 7.10 – Прочность цемента с добавками на 28 сут твердения, составы согласно табл. 7.2

На этом этапе было важно определить, в целом, возможность использования кальцинированных различными способами алюмосиликатов в качестве активных минеральных добавок, тем самым, установив возможность расширения сырьевой базы. Все образцы характеризуются высокой прочностью на 28 сут твердения и могут быть отнесены к классу добавок ЦЕМ II/A-П 52,5Н согласно ГОСТ 31108-2020 [24], так как прочность на сжатие для всех образцов превышает 52,5 МПа.

При этом в качестве «матрицы» использовали цемент класса прочности 52,5, то есть в рамках эксперимента удалось получить новый вид цемента на базе одного и того же клинкера. Уже на этом этапе можно сделать вывод, что все 6

разработанных добавок могут быть успешно использованы в качестве пуццоланы без прочностных потерь.

Но полученные данные все еще не позволяют нам выйти за рамки существующих нормативных документов, так как количество вводимых добавок на предыдущем этапе не превышает 20 %, что также соответствует типу цемента ЦЕМ II.

Поэтому, следующей задачей стояла цель по получению новых видов цемента на основе полученных добавок с их содержанием от 30 до 50 %. Достичь таких показателей можно только за счет введения комплексной добавки на основе термообработанных алюмосиликатов различного состава и карбонатных добавок, которые ранее изучены в разделе 7.2 в этой Главе.

Изучены как составы с каждым видом добавок по отдельности, так и в комплексе, и представлены лучшие из них (табл. 7.2).

Таблица 7.2 – Свойства низкоуглеродных цемента

№	Состав*	Суммарно е содержан ие добавки, %	Нормаль ная густота, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
1	Портландцемент без добавок (ПЦ)	0	32,2	45	120
2.1	ПЦ + 20 % т/о Гл11 + 15 % Д**	35	35,6	60	130
2.2	ПЦ + 30 % т/о Гл11 + 15 % Д	45	36,9	65	135
3.1	ПЦ + 20 % т/а Гл1 + 15 % Д	35	34,5	70	135
3.2	ПЦ + 30 % т/а Гл1 + 15 % Д	45	36,2	75	140
4.1	ПЦ + 15 % ПМ + 10 % И**	30	36,5	65	130
4.2	ПЦ + 25 % ПМ + 10 % И	35	37,5	75	145
5.1	ПЦ + 15 % т/о ОСВ + 10 % И	25	33,5	55	115
5.2	ПЦ + 25 % т/о ОСВ + 10 % И	35	34,6	60	120
6.1	ПЦ + 15 % ЗРШ + 10 % И	25	33,6	65	125
6.2	ПЦ + 25 % ЗРШ + 10 % И	35	34,9	70	135
7.1	ПЦ + 20 % т/о Мер + 15 % т/а Гл1	35	35,0	75	140
7.2	ПЦ + 20 % т/о Мер + 25 % т/а Гл1	45	36,8	80	145
8.1	ПЦ + 20 % т/о Мер + 20 % т/а Гл1 + 5 % И	50	34,2	70	130

*-для регулирования водопотребности и удобоукладываемости использовали поликарбоксилатный пластификатор в количестве 0,1 %;

**Д – доломит, И – известняк

Так как все кальцинированные алюмосиликаты повышают нормальную густоту цемента, использовали пластификатор (0,1 % по массе цемента с добавкой), который также позволил улучшить удобоукладываемость смеси в формы. В

качестве карбонатной добавки применяли как доломит, так и известняк, которые проявили себя схоже на предыдущих этапах исследований.

Нормальная густота разработанных низкоуглеродных составов не превышает 38,0 %, при этом данный показатель можно снизить в большей степени, чтобы повысить прочность цементов. Начало схватывания варьируется от 55 до 80 мин, конец схватывания – от 115 до 145 мин. Согласно действующему стандарту на общестроительные цементы [24], нормируется только начало схватывания, для класса прочности 52,5Н данный показатель должен быть не ранее 45 мин, поэтому все разработанные составы подходят под данный критерий.

Проверка прочностных характеристик согласно ГОСТ 31108-2020 и ГОСТ 30744-2001 позволила оценить возможность замену ПЦ-клинкера до 50 % на комплексные добавки (рис. 7.11).

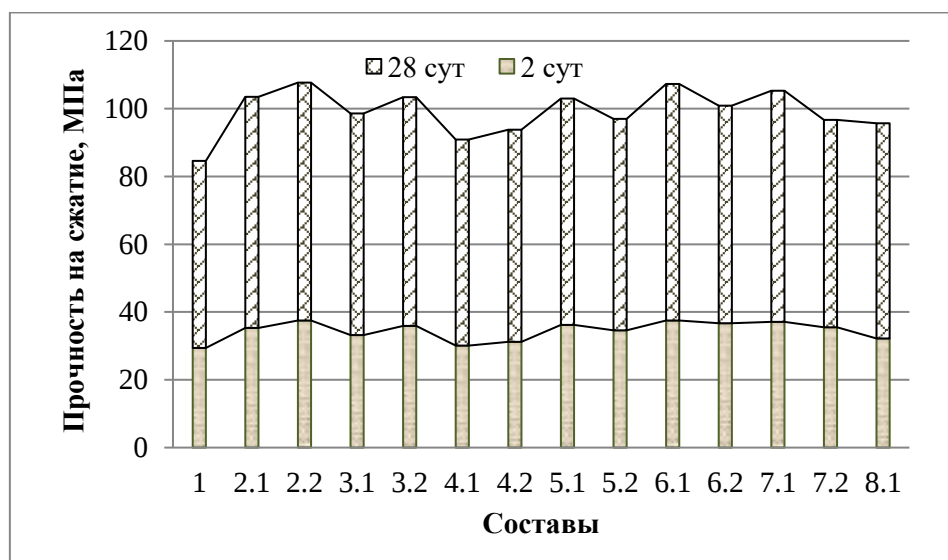


Рисунок 7.11 – Прочность низкоуглеродных цементов. Составы по табл. 7.2

Согласно ГОСТ 31108 цемент может быть отнесен к классу прочности 52,5Н, если набирает прочность на сжатие в возрасте 2 сут – не менее 20 МПа, а в возрасте 28 сут – не менее 52,5 МПа, что и было установлено в ходе эксперимента. Все образцы соответствуют данному критерию.

Особое внимание следует обратить на состав № 8, в котором замещено 50 % цемента на комплексную добавку, в которую входят 20 % т/о мергеля, 20 % термоактивированной щелочью монтмориллонитовой Гл1 и 5 % известняка. Прочность такого цемента составляет 32,2 МПа – на 2 сут твердения и 63,5 МПа –

на 28 сут, что выше, чем для бездобавочного цемента класса прочности 52,5Н (2 сут – 29,4 МПа, 28 сут – 55,2 МПа).

Такой эффект связан с комплексным влиянием синергетической добавки – образуются фазы, содержащие карбонаты и алюмосиликаты одновременно. Это позволяет получить плотные структуры с минимальным количеством цемента (рис. 7.12). Измеренная плотность цементов позволила выявить четкую взаимосвязь между прочностью образцов и их плотностью – чем больше плотность (состав 2.2), тем выше прочность цемента (70,2 МПа).

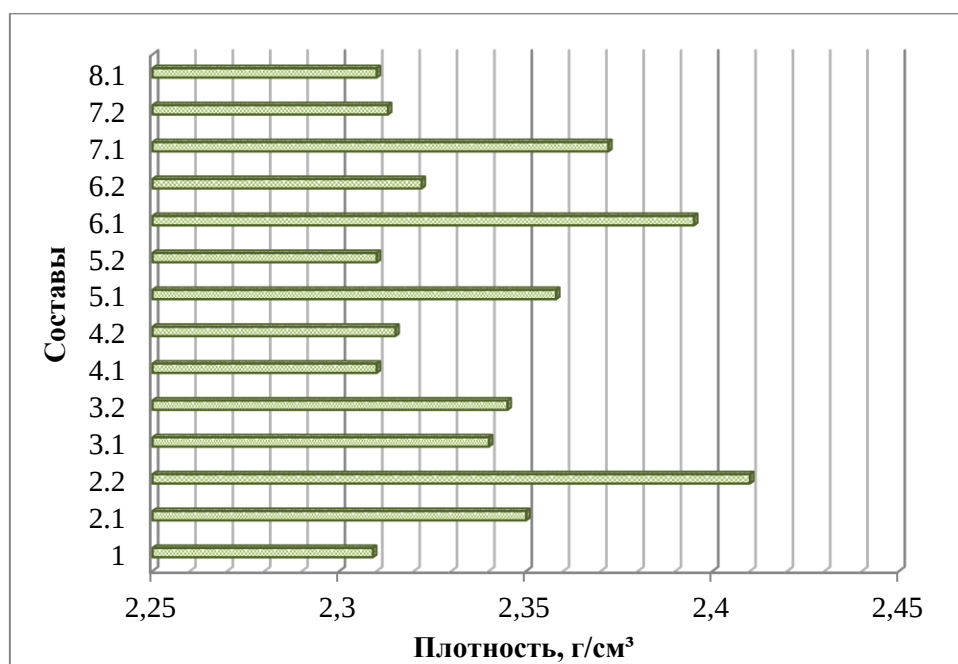


Рисунок 7.12 – Плотность низкоуглеродных цементов. 28 сут твердения

Стоит отметить, что в первые сутки твердения гидратные фазы цемента образуют дополнительное количество гидросиликатов и гидроалюминатов кальция за счет протекания реакции между кальцинированными алюмосиликатами и портландитом, а при его истощении в системе, протекают несколько иные реакции, за счет чего и наблюдался рост прочности даже при высоких значениях нормальной густоты [309].

При добавлении комплекса на основе карбонатной добавки и кальцинированного алюмосиликата возможно образование карбоалюминатов и стратлингита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [310], которые значительно уплотняют структуру [311]. Причем стратлингит образуется только в системах с высоким содержанием алюмосиликатной добавки [312], так как алюминат кальция

расходуется в первые дни гидратации, а гидратация алюмоферрита незначительна после 3 мес твердения, то основным источником образования данных фаз является именно кальцинированная глина [311].

Чтобы подтвердить эти данные, изучена структура цемента с добавками. На рис. 7.13 представлены составы № 2.2 – 30 % т/о Гл11 и 15 % доломита (рис. 7.13, а), № 5.2 – 25 % т/о ОСВ и 10 % известняка (рис. 7.13, б), № 8.1 – 20 % т/о мергеля, 20 % т/а Гл1 и 5 % известняка (рис. 7.13, в).

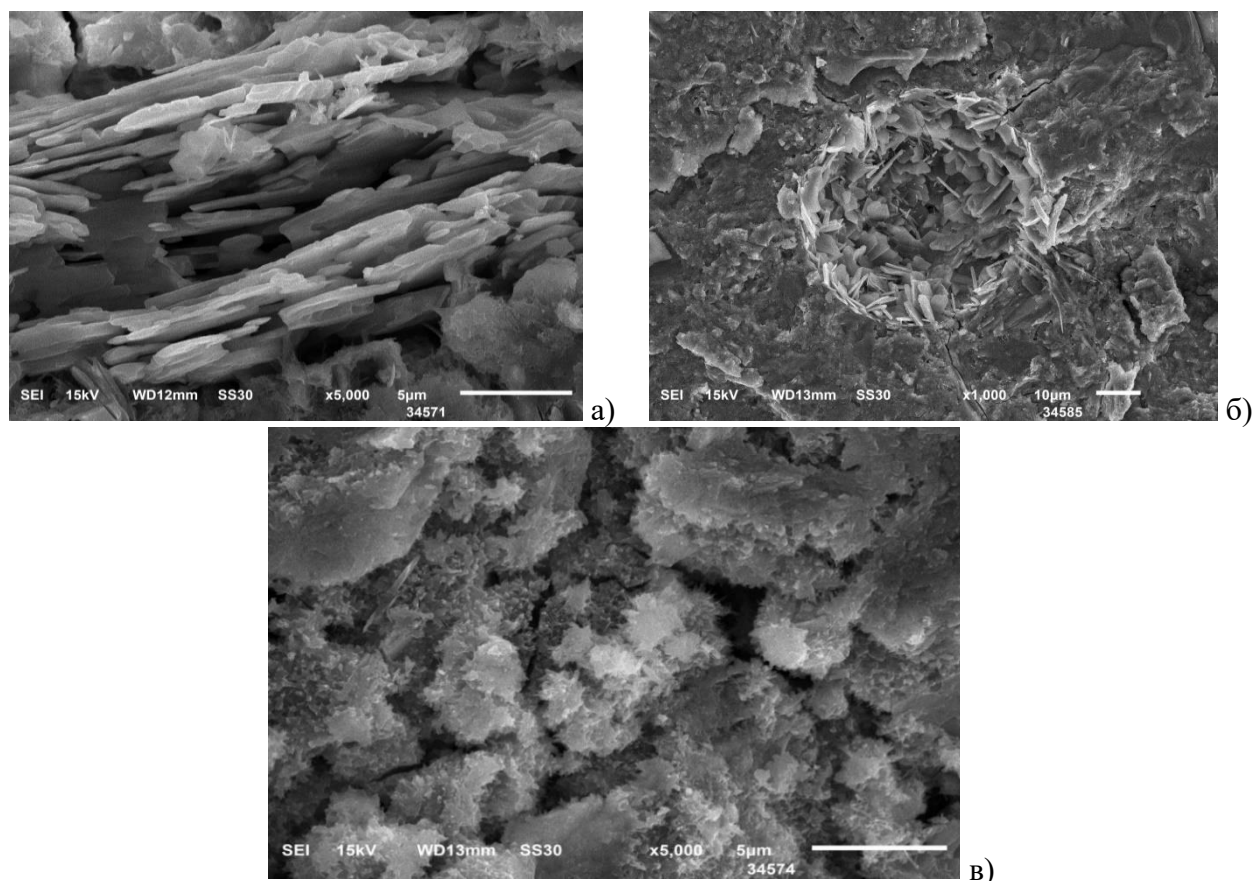


Рисунок 7.13 – Микроструктура низкоуглеродных цементов:
а – состав № 2.2, б – состав № 5.2, в – состав № 8.1

На рис. 7.13 (а) у состава № 2.2 с содержанием комплексной добавки в количестве 45 % согласно табл. 7.3 наблюдается скопление сростков гексогональных пластинок, которые можно отнести к кристаллам разновидности AF_{m-CO_3} [293], которые должны положительно влиять на морозостойкость цемента.

Похожую картину можно наблюдать на рис. 7.13 (б) – пора образца с содержанием 35 % комплексной добавки на основе т/о ОСВ и известняка обросла гексагональными пластинками, при этом вокруг структуру плотная и четко

сформированная, что также объясняет синергетический эффект от использования двухкомпонентных добавок.

А вот структура с максимальным замещением клинкера на комплексную добавку в количестве 50 % (рис. 7.13, в) отличается от двух рассмотренных до этого. На поверхности частиц образуются множественные скрученные листочки, похожие на гидросиликаты кальция, подобное срастание происходит по принципу «замка-молнии» [265], которое объясняет прирост прочности даже при высоком проценте замещения клинкера в системе. В ранее рассмотренных системах C_3S обычно формировались тонкими иголочками и их срастание в единую систему практически не наблюдалось. Предположительно, это возможно благодаря комплексной добавке на основе т/о мергеля и щелочеактивированной глине, которые активируют рост данного вида кристаллов.

На заключительном этапе исследования изучали морозостойкость, как один из ключевых параметров цемента (рис. 7.14).

Все составы обладают стойкостью к резким перепадам температур, что объясняется образованием новых (дополнительных) фаз, таких как гидросиликаты, гидроалюминаты, гидрокарбоалюминаты кальция. Образующийся стратлингит на поздних сроках твердения позволяет сохранять прочность на сжатие даже после 20 циклов замораживания и оттаивания, что подтверждает гипотезу о формировании данной фазы на поздних сроках твердения [310-312].

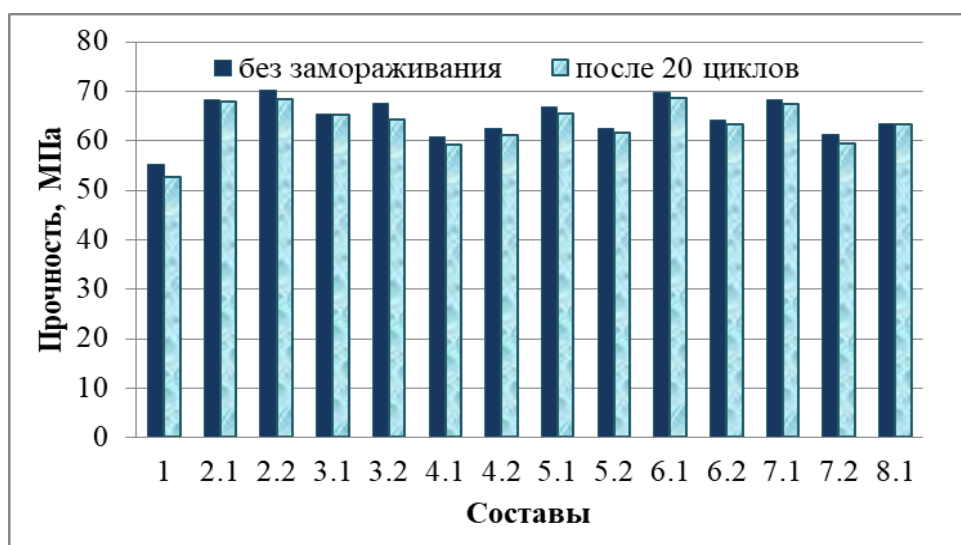


Рисунок 7.14 – Морозостойкость низкоуглеродных цементов

Потери прочности для всех образцов составляют не более 5,0 %. Для большинства составов увеличение содержания комплексной добавки снизило эти потери, например, для состава № 5.2 (ПЦ+ 25 % т/о ОСВ + 10 % И) прочностные потери к 20 циклу уменьшаются до 1,4 %, по сравнению с аналогичным составом, у которого клинкер-фактор выше на 0,1.

7.4 Выводы

1. Расширение сырьевой базы для производства низкоуглеродных цементов является неотъемлемой частью нашего времени. Запатентованная технология по способу производства низкоуглеродного цемента позволяет не только снизить урон, наносимый окружающей среде при синтезе клинкера, но и повышать качество цемента. Синергетический эффект от использования комплексной добавки на основе карбонатной составляющей и кальцинированной глины наблюдается за счет формирования новых и дополнительных гидратных образований, 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 даже в условиях агрессивных сред.

2. При разработке низкоуглеродных цементов важно особое внимание уделить карбонатной составляющей, так как от ее состава и структуры зависит плотность и прочность готового изделия. Предлагается использовать не только известняк для производства композиционного цемента, но и доломит. Правильно подобранная концентрация данных видов добавок позволит снизить водопотребность цемента, что особенно важно при условии параллельного введения кальцинированных глин, которые сильно повышают водопотребность. Оптимальное содержание известняка в системе «цемент-известняк» составляет 10 %, а доломита – 15 %. При данном содержании добавок наблюдается уменьшение нормальной густоты, а также сокращение сроков схватывания, что связано с механизмом их действия. Низкие концентрации позволяют им выступать в роли «пластификатора».

3. Особый интерес представляют природные мергели, которые включают две необходимые составляющие для создания низкоуглеродных цементов – глину и известняк. Термообработанный мергель обладает достаточно высокой пуццоланической активностью (69,2 мг/г добавки) при обжиге в течение 1 ч при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более высокий нагрев может способствовать высвобождению оксидов кальция и магния, что будет негативно влиять на прочность цемента. После обжига наблюдалось дегидроксилирование монтмориллонита и пиррофиллита, которые содержатся в мергеле, что и привело к повышению активности. Стоит отметить, что карбонатные добавки также обладают низкой активностью, что связано с их механической активацией путем тонкого измельчения, поэтому обе добавки будут проявлять активность по отношению к цементу.

4. Повышение прочности цемента с известняком до 10 % мас. связано с химической активацией карбонатных пород и образованием гидрокарбоалюмината кальция, гидрокарбоната кальция и гидросульфокарбосиликата кальция. А добавка доломита (до 15 % мас.) параллельно заполняет пустоты между частицами клинкерных минералов и способствует формированию плотного камня. Излишнее же их количество образует «балласт» в цементном камне, что приводит к потерям прочности. При этом все карбонатные добавки позволяют образовать цементу плотную структуру без пор и трещин, что подтверждено с помощью СЭМ.

5. Разработаны восемь составов низкоуглеродных цементов с использованием различной сырьевой базы – как природных алюмосиликатов, так и отходов промышленности, таких как термообработанный осадок сточных вод и зола рисовой шелухи. Полученные низкоуглеродные составы можно отнести к цементу 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. Кроме того, цементным заводам будет проще адаптироваться к изменениям в части экологической повестки и «мягко», без лишних вложений перейти на производство цемента с низким клинкер-фактором, так как представлен широкий ряд пуццолановых добавок, подходящих для этих целей.

6. Исследованы свойства 13 композиционных цементов, содержание добавок в которых варьировалось от 25 до 50 %. Все образцы также можно отнести к классу 52,5Н, так как прочность на 2 сут твердения составляет не менее 20 МПа, а на 28 сут – не менее 52,5 МПа. При этом при максимальной доле замещения клинкера на комплексную добавку в количестве 50 % удалось существенно повысить прочность и плотность 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.

7. Образующиеся фазы карбоалюминатов, стратлингита и гидросиликатов кальция позволяют не только повысить прочность и плотность цемента, но и морозостойкость. Все низкоуглеродные цементы обладают высокой сопротивляемостью к резким перепадам температур, что позволяет использовать их в регионах с нестабильными погодными условиями. Потери прочности после 20 циклов замораживания и оттаивания составляют не более 5,0 %.

ГЛАВА 8. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОВЕРКИ

Для обоснования актуальности разработанных составов, а также для определения достоверности полученных лабораторных данных, были проведены опытно-промышленные испытания в независимой испытательной лаборатории на Тульском цементном заводе в п. Новогуровском.

Полученные составы низкоуглеродного цемента (табл. 8.1) испытывали на соответствие требованиям ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия».

В качестве добавок к цементу были выбраны термообработанная монтмориллонитовая глина, термоактивированная 0,25М раствором сульфата алюминия иллит-хлоритовая глина и термообработанный осадок сточных вод. В составе комплексной добавки также содержался известняк – в количестве 10 %. Разработанные низкоуглеродные составы представлены в табл. 8.1.

Таблица 8.1 – Разработанные составы низкоуглеродного цемента

№	Содержание клинкера, %	Вид активной минеральной добавки и ее содержание, %	Содержание известняка, %	Суммарное содержание активной минеральной добавки, %
1	50	Термообработанная глина, 40	10	50
2	50	Термоактивированная глина, 40	10	50
3	65	Термообработанный осадок сточных вод, 25	10	35

Пробоподготовку (температура и время обжига, скорость охлаждения, тонкость помола) добавок проводили согласно ранее полученным данным, представленных в Главах 3-7, подробная информация отражена в протоколе опытно-промышленных испытаний (Приложение А).

Разработанные составы испытывали на соответствие ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия», ГОСТ 30744–2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка», ГОСТ 5382–2019 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа», ГОСТ Р 51795-2019 «Цементы. Методы определения содержания минеральной добавки».

На основании проведенных опытно-промышленных испытаний были сделаны следующие выводы:

– При введении в состав цемента различных активных минеральных добавок, таких как термообработанная монтмориллонитовая глина (табл. 8.1, состав № 1), термоактивированная раствором сульфата алюминия иллит-хлоритовая глина (табл. 8.1, состав № 2) и термообработанный осадок сточных вод (табл. 8.1, состав № 3) не наблюдалось снижения прочности в возрасте 28 суток твердения;

– Установлено, что прочность всех разработанных композиционных низкоуглеродных составов цемента соответствует классу прочности 52,5Н согласно ГОСТ 31108-2020;

– Физико-механические показатели всех исследуемых составов, такие как начало схватывания, равномерность изменения объема находятся в пределах нормы согласно ГОСТ 31108-2020;

– Химические показатели всех составов находятся в пределах нормы согласно ГОСТ 31108-2020;

– Полученные составы № 1 и № 2 (табл. 8.1) можно отнести к портландцементу типа ЦЕМ IV/В Пуццолановый цемент, содержание добавки во всех составах не превышает 50 % мас., а состав № 3 – к композиционному портландцементу типа ЦЕМ II/В-К, так как содержание добавки не превышает 35 % мас.

– По результатам проведенных опытно-промышленных испытаний можно сделать положительные выводы о том, что разработанные активные минеральные добавки в комплексе с природным известняком могут быть использованы в качестве добавки в цемент, не ухудшая его основные строительно-технические свойства.

– Рекомендовано выпустить промышленные партии указанных цементов для их последующего внедрения на производстве.

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 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 каолинистых 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 каолининовой 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 каолининовой 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 пуццолановой 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 каолининовые 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

т/о	– термообработка
т/а	– термоактивация
АМД	– активная минеральная добавка
Гл	– глина
ОСВ	– осадок сточных вод
РШ	– рисовая шелуха
ЗРШ	– зола рисовой шелухи
ПЗРШ	– зола рисовой шелухи, полученная пиролизом
ПА	– пилларирующий агент
ПЯГК	– полиядерные гидроксокомплексы
СЭ	– структурный элемент
Кс	– коэффициент сульфатостойкости
ИКС	– инфракрасная спектроскопия
РФА	– рентгенофазовый анализ
ДТА	– дифференциально-термический анализ
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
С-S-H	– гидросиликат кальция
С-A-H	– гидроалюминат кальция
AF _m	– моногидросульфаталюминат кальция
AF _m -CO ₃	– монокарбоалюминат кальция

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потапова, Е. Н. История развития вяжущих материалов / Е. Н. Потапова. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2024. – 224 с. – ISBN 978-5-507-47415-8.
2. Ishak, S. A. Low carbon measures for cement plant – a review / S. A. Ishak, H. Hashim // Journal of Cleaner Production. – 2015. – Vol. 103. – Pp. 260–274.
3. Schneider, M. The cement industry on the way to a low-carbon future / M. Schneider // Cement and Concrete Research. – 2019. – Vol. 124. – Art. no. 105792.
4. Мартирена Эрнандес, Ф. Цемент LC3 с известняком и кальцинированной глиной и его перспективы для России / Ф. Мартирена Эрнандес, Ф. Арсиаль-Карратала, Р. Альменарес-Реес // Цемент и его применение. – 2024. – № 1. – С. 1–18.
5. Овчинников, К. Н. Карбоновый след мировой цементной промышленности. Факторы влияния, тренды и потенциал по снижению / К. Н. Овчинников // Недропользование XXI век. – 2022. – № 4 (96). – С. 127–137.
6. Постановление Правительства Российской Федерации № 2330-р от 28.08.2024 г. [Электронный ресурс]. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=477818> (дата обращения: 05.08.2024).
7. Потапова, Е. Н. Производство цемента [Электронный ресурс] / Е. Н. Потапова, М. А. Волосатова. – URL: https://eipc.center/wp-content/uploads/2022/encycl/p_three/cement_product.pdf (дата обращения: 05.08.2024).
8. Современные технологии производства цемента. Цементум [Электронный ресурс]. – URL: <https://cementum.ru/press-center/publications/2020/sovremennye-tekhnologii-proizvodstva-tsementa> (дата обращения: 05.08.2024).
9. Vizcaíno-Andrés, L. M. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement / L. M. Vizcaíno-Andrés et al. // Materiales de Construcción. – 2015. – Vol. 65, № 317. – P. e045–e045.

10. Jiang, T. Development of low-carbon cement: Carbonation of compounded C_2S by β - C_2S and γ - C_2S / T. Jiang, K. Cui, J. Chang // *Cement and Concrete Composites*. – 2023. – Vol. 139. – Art. no. 105071.
11. Cao, Z. Modeling the dynamic mechanism between cement CO_2 emissions and clinker quality to realize low-carbon cement / Z. Cao et al. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2016. – Vol. 113. – Pp. 116–126.
12. Gao, T. Analysis on differences of carbon dioxide emission from cement production and their major determinants / T. Gao et al. // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – Vol. 103. – Pp. 160–170.
13. Тейлор, Х. Химия цемента: пер. с англ. / Х. Тейлор. – Москва: Мир, 1996. – 560 с. – ISBN 5-03-002731-9.
14. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – Москва: Высшая школа, 1980. – 472 с.
15. Сивков, С. П. Гидратация, твердение, свойства и процессы коррозии цементов: учебное пособие / С. П. Сивков, И. Ю. Бурлов. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 72 с.
16. Пурохит, А. Влияние состава сырьевой смеси на различные показатели при производстве цемента / А. Пурохит, Ш. Сингх // *Цемент и его применение*. – 2014. – № 6. – С. 110–114.
17. ИТС 6-2022. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента. – Москва: Росстандарт, 2022. – 294 с.
18. Cassagnabère, F. Early hydration of clinker–slag–metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties / F. Cassagnabère et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39, № 12. – Pp. 1164–1173. – doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.023.
19. 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, № 5. – Pp. 2193–2196. – doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.373.

20. Fischetti, M. Solving Cement's Massive Carbon Problem / M. Fischetti, N. Bockelman, W. V. Scrubar // Scientific American Magazine. – 2023. – Vol. 328, № 2. – P. 52. – doi:10.1038/scientificamerican0223-52.

21. Хегде, С. Б. Цементная промышленность стремится к углеродной нейтральности / С. Б. Хегде // Цемент и его применение. – 2023. – № 1. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-1-2023/tsementnaya-promyshlennost-stremitsya-k-uglerodnoy-neytralnosti> (дата обращения: 02.05.2025).

22. CEMBUREAU представила стратегию сокращения выбросов CO₂ до 472 кг на тонну цемента // Цемент и его применение. – 13.05.2020. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/content/news/cebureau-predstavili-dorozhnyuyu-kartu-po-sokrashcheniyu-vybrosov-co> (дата обращения: 05.05.2025).

23. PRO-рынок. Цемент. Август 2023 [Электронный ресурс] / Анализ рынка цемента России: сайт. – URL: https://soyuzcem.ru/upload/iblock/be8/%D0%A6%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9%20%D0%B1%D1%8E%D0%BB%D0%BB%D0%B5%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%8C_%D0%B0%D0%B2%D0%B3%D1%83%D1%81%D1%82%202023.pdf (дата обращения: 27.09.2024).

24. ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 28 с.

25. Определены товары с обязательным использованием вторсырья с 2025 года [Электронный ресурс] / Цемент и его применение, 2024: сайт. – URL: <https://jcement.ru/content/news/opredeleny-tovary-s-obyazatelnyim-ispolzovaniem-vtorsyrya-s-2025-goda> (дата обращения: 27.09.2024).

26. Симонов, Р. В. Влияние добавок на прочностные характеристики строительных композитов на основе конверторных шлаков / Р. В. Симонов, М. Б. Никишина, Ю. М. Атрощенко // Endless Light in Science. – 2023. – С. 1–6.

27. Скобелев, Д. О. Возможности использования шлаков в зелёном строительстве в контексте устойчивого развития Арктики / Д. О. Скобелев [и др.] // Север и рынок: формирование экономического порядка. – 2024. – № 2. – С. 88–99. – doi:10.37614/2220-802X.2.2024.84.007.

28. Геостиль. Метакаолин ВМК-45 [Электронный ресурс] : сайт. – URL: https://geogips.ru/catalog/cement_i_dobavki/plasticizer-accelerator/vmk-45/?ysclid=m1m4jspuc5974993794 (дата обращения: 27.09.2024).
29. 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, № 4. – Pp. 1663–1668. – doi:10.1016/j.matpr.2020.08.179.
30. Frías, M. Properties of calcined clay waste and its influence on blended cement behavior / M. Frías et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, № 4. – Pp. 1226–1230.
31. Aramburo, C. Calcined clays for low carbon cement: Rheological behaviour in fresh Portland cement pastes / C. Aramburo et al. // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 239. – Pp. 24–28. – doi:10.1016/j.matlet.2018.12.050.
32. Скибстед, Й. Термическая активация и пуццолановая активность кальцинированных глин для использования в портландцементных с добавками / Й. Скибстед, З. Даи, К. Е. Расмуссен, Н. Гарг // *Цемент и его применение*. – 2016. – № 1. – С. 144–151.
33. Baidya, R. Low carbon cement manufacturing in India by co-processing of alternative fuel and raw materials / R. Baidya, S. K. Ghosh // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2019. – Vol. 41, № 21. – Pp. 2561–2572.
34. Liu, X. Investigation of the thermal behaviour and decomposition kinetics of kaolinite / X. Liu et al. // *Clay Minerals*. – 2015. – Vol. 50, № 2. – Pp. 199–209.
35. Михайлюта, Е. С. Особенности формирования фазового состава метакаолинов и его влияние на их свойства / Е. С. Михайлюта [и др.] // *Цемент и его применение*. – 2012. – № 5. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-5-211/osobennosti-formirovaniya-fazovogo-sostava-metakaolinov-i-ego-vliyanie-na-ikh-svoystva> (дата обращения: 01.02.2025).
36. Hao, Sh. Experimental study on the micro-mechanism and compressive strength of concrete with calcined coal gangue coarse aggregate / Sh. Hao et al. // *Case Studies in Construction Materials*. – 2025. – Pp. 1–45. – doi:10.1016/j.cscm.2025.e04680.

37. Голубева, О. А. Влияние метакаолина на свойства белого портландцемента / О. А. Голубева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 8. – С. 28–31.
38. Sharma, M. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review / M. Sharma et al. // Cement and Concrete Research. – 2021. – Vol. 149. – Art. no. 106564. – doi:10.1016/j.cemconres.2021.106564.
39. Cardinaud, G. Calcined clay–Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays / G. Cardinaud et al. // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 277. – Art. no. 122271. – doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.122271.
40. Lee, J. Performance improvement of Portland-limestone cement by mechanochemical activation / J. Lee et al. // Cement and Concrete Research. – 2024. – Vol. 176. – Art. no. 107411. – doi:10.1016/j.cemconres.2023.107411.
41. Du, W. Research on improving the frost resistance and self-repair performance of limestone calcined clay cement concrete by microcapsules / W. Du et al. // Journal of Building Engineering. – 2024. – Vol. 94. – Art. no. 109960. – doi:10.1016/j.job.2024.109960.
42. Дмитриева, Е. А. Способ производства низкоуглеродного цемента : патент на изобретение № 2777761 от 09.08.2022 г.
43. History LC3-Project. The pursuit of sustainable alternatives to replace Clinker with Supplementary Cementitious Materials [Электронный ресурс]. – URL: <https://lc3.ch/history-of-lc3-research> (дата обращения: 03.05.2025).
44. Смольская, Е. А. Свойства геополимерного цемента на основе термоактивированных глиен / Е. А. Смольская, Е. Н. Потапова, И. В. Корчунов, С. П. Сивков // Цемент и его применение. – 2024. – № 1. – С. 50–54.
45. Imran, N. F. Strength of concrete with seashell ash as partial cement replacement / N. F. Imran, H. I. Zulkornain // AIP Conference Proceedings. – 2022. – № 2532, art. no. 040006. – doi:10.1063/5.0112307. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article-abstract/2532/1/040006/2828567/Strength-of-concrete-with-seashell-ash-as-partial?redirectedFrom=fulltext> (дата обращения: 03.03.2025).

46. Liu, L. Study on microstructural and mechanical properties of cementitious materials composed of fly ash and dacite powder / L. Liu et al. // *Frontiers in Materials*. – 2024. – Vol. 11. – Pp. 1–18. – doi:10.3389/fmats.2024.1267197.
47. Трюмер, А. Применение цементов с добавкой кальцинированных глин для повышения долговечности бетона / А. Трюмер, Х.-М. Людвиг // *Цемент и его применение*. – 2016. – № 3. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-3-468/primenenie-tsementov-s-dobavkoy-kaltsinirovannykh-glin-dlya-povysheniya-dolgovechnosti-betona> (дата обращения: 01.02.2025).
48. Крамар, Л. Я. Влияние известняка в цементе на структуру и модуль упругости тяжёлого бетона / Л. Я. Крамар, М. В. Мордовцева, К. В. Шуляков // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура»*. – 2024. – Т. 24, № 1. – С. 40–49.
49. Пальм, С. Рост прочности и долговечность цементов с повышенным содержанием известняка / С. Пальм, К. Мюллер // *Цемент и его применение*. – 2013. – № 2. – С. 39–39.
50. Matschei, T. The role of calcium carbonate in cement hydration / T. Matschei, B. Lothenbach, F. P. Glasser // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – Vol. 37, № 4. – Pp. 551–558. – doi:10.1016/j.cemconres.2006.10.013.
51. Wang, X.Y. Modeling of hydration, strength development, and optimum combinations of cement-slag-limestone ternary concrete / X.Y. Wang, Y. Luan // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2018. – № 12. – doi:10.1186/s40069-018-0241-z.
52. Bentz, D. P. Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D / D. P. Bentz // *Cement and Concrete Composites*. – 2006. – № 28(2). – Pp. 124–129.
53. Wang, X.Y. Modeling of hydration, compressive strength, and carbonation of Portland-limestone cement (PLC) concrete / X.Y. Wang // *Materials*. – 2017. – № 10(1). – Pp. 115–131.

54. Lothenbach, B. Influence of limestone on the hydration of Portland cements / B. Lothenbach et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Vol. 38, № 6. – Pp. 848–860.
55. Antoni, M. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone / M. Antoni et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – № 42(12). – Pp. 1579–1589.
56. Lei, L. Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: A review / L. Lei et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2022. – Vol. 154, art. no. 106717. – Pp. 1–22. – doi:10.1016/j.cemconres.2022.106717.
57. Ram, K. Does carbon footprint reduction impair mechanical properties and service life of concrete? / K. Ram et al. // *Materials and Structures*. – 2023. – Vol. 56(1), № 6. – Pp. 1–16. – doi:10.1617/s11527-022-02090-9.
58. Tironi, A. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays / A. Tironi et al. // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – Vol. 37. – Pp. 319–327. – doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002.
59. Santos Silva, A. Long-term behavior of lime–metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition / A. Santos Silva et al. // *Applied Clay Science*. – 2014. – Vol. 88–89. – Pp. 49–55. – doi:10.1016/j.clay.2013.12.016.
60. Korchunov, I. V. Structural features of a cement matrix modified with additives of sedimentary origin / I. V. Korchunov et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – № 1083. – doi:10.1088/1757-899X/1083/1/012033.
61. Bonavetti, V. L. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements / V. L. Bonavetti et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – Vol. 31, № 6. – Pp. 853–859. – doi:10.1016/S0008-8846(01)00491-4.
62. Вакалова, Т. В. Расчёт структурной формулы глинистых минералов. Методические указания к лабораторному практикуму / Т. В. Вакалова, И. Б. Ревва. – Томск : ТПУ, 2007. – 20 с.
63. Грим, Р. Минералогия глин / Р. Грим. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1956. – 454 с.

64. Дмитриева, Е. А. Влияние щелочеактивированных глин на свойства портландцемента / Е. А. Дмитриева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 3 (252). – С. 53–55.
65. Sivkov, S. P. Activity Thermodynamics of Compounds in Carbonation-Hydration Hardening Cements / S. P. Sivkov et al. // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). – 2023. – Vol. 79, № 9–10. – Pp. 371–377. – doi:10.1007/s10717-023-00516-6.
66. Avet, F. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) / F. Avet, K. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 107. – Pp. 124–135. – doi:10.1016/j.cemconres.2018.02.016.
67. Rinaldi, R. Stratlingite: Crystal structure, chemistry, and a re-examination of its polytype Vertumnite / R. Rinaldi et al. // European Journal of Mineralogy. – 1990. – № 2(6). – Pp. 841–849.
68. Конькова, Т. В. Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов : дисс. на соискание уч. степ. д-ра технич. наук / Т. В. Конькова. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 362 с.
69. Струнникова, Н. А. Механоактивация природных алюмосиликатов как способ повышения их сорбционной активности [Электронный ресурс] / Н. А. Струнникова, М. Дж. Джаманбаев, С. Т. Сагиева. – URL: <https://arch.kyrlibnet.kg/uploads/STRUNNIKOVA.pdf> (дата обращения: 05.05.2025).
70. Кляровский, В. М. Механохимические явления при сверхтонком измельчении / В. М. Кляровский, В. И. Молчанов. – Новосибирск : Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1971. – 176 с.
71. Дмитриева, Е. А. Влияние термообработанных алюмосиликатов на свойства портландцемента / Е. А. Дмитриева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 5. – С. 27–29.
72. Тирони, А. Термическая активация каолинистых глин / А. Тирони, М. Тресса, А. Сиан, Э. Ф. Ирассар // Цемент и его применение. – 2012. – № 6. – С. 145–148.

73. Каолинитовые глины – эффективная добавка в технологии лицевого керамического кирпича [Электронный ресурс]. – URL: <https://niikeram.ru/aticle/126-2009-12-05-21-00-54.html> (дата обращения: 05.05.2025).
74. Koutsouradi, A. Experimental investigation and comparison of soak and flash calcined kaolinite and montmorillonite / A. Koutsouradi et al. // *Applied Clay Science*. – 2025. – № 265, art. no. 107649. – Pp. 1–11.
75. Ma, Y. Research progress on polycarboxylate based superplasticizers with tolerance to clays – a review / Y. Ma et al. // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 255, art. no. 119386.
76. Murray, H. H. Chapter 6. Bentonite applications / H. H. Murray // *Developments in clay science*. – 2006. – Pp. 111–130.
77. Garg, N. Dissolution kinetics of calcined kaolinite and montmorillonite in alkaline conditions: Evidence for reactive Al(V) sites / N. Garg, J. Skibsted // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102. – Pp. 7720–7734. – doi:10.1111/JACE.16663.
78. Da Silva, M. R. C. Effects of kaolinite and montmorillonite calcined clays on the sulfate balance, early hydration, and artificial pore solution of limestone calcined clay cements (LC3) / M. R. C. Da Silva et al. // *Materials and Structures*. – 2024. – Vol. 57, № 187. – Pp. 1–19. – doi:10.1617/s11527-024-02462-3.
79. Fernandez, R. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite / R. Fernandez et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 41, № 1. – Pp. 113–122. – doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.013.
80. Abbasi, M. A comparative study on stabilization efficiency of kaolinite and montmorillonite clays with fly ash (FA) and rice husk ash (RHA)-based geopolymers / M. Abbasi et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2025. – № 36. – Pp. 2332–2347.
81. Khalifa, A. Z. Advances in alkali-activation of clay minerals / A. Z. Khalifa et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 132, art. no. 106050. – Pp. 1–28.
82. Emmerich, K. Clay profiling: The classification of montmorillonites / K. Emmerich et al. // *Clays and Clay Minerals*. – 2009. – Vol. 57, № 1. – Pp. 104–114.

83. Еранская, Т. Ю. Физико-химический метод разложения глинистых минералов на примере каолинов / Т. Ю. Еранская // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. – 2018. – № 83. – С. 74–78.

84. Baláž, P. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology / P. Baláž et al. // Chemical Society Reviews. – 2013. – Vol. 42, № 18. – Pp. 7571–7637.

85. Baki, V. A. Impact of mechanochemical activation on physico-chemical properties and pozzolanic reactivity of kaolinite, muscovite and montmorillonite / V. A. Baki et al. // Cement and Concrete Research. – 2022. – Vol. 162, art. no. 106962. – Pp. 1–20.

86. Marsh, A. T. Structural features of thermally or mechano-chemically treated montmorillonite clays as precursors for alkali-activated cements production / A. T. Marsh et al. // Cement and Concrete Research. – 2024. – Vol. 181, art. no. 107546202. – Pp. 1–22.

87. Электронная микроскопия: сканирующий электронный микроскоп (часть 20) [Электронный ресурс]. – URL: https://edu.kstu.kz/pluginfile.php/32150/mod_resource/content/1/%E2%84%96%20%20%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F%20%D0%BC%D0%B8%D0%BA%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F%20SEM.pdf (дата обращения: 05.05.2025).

88. Lugassi, R. Reflectance spectroscopy of soils post-heating – assessing thermal alterations in soil minerals / R. Lugassi et al. // Geoderma. – 2014. – Vol. 213. – Pp. 268–279.

89. Bekri-Abbes, I. Effect of mechanochemical treatment on structure and electrical properties of montmorillonite / I. Bekri-Abbes, E. Srasra // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 671. – Pp. 34–42.

90. Provis, J. L. Binder chemistry – Low-calcium alkali-activated materials / J. L. Provis et al. // Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. – Dordrecht: Springer, Netherlands, 2014. – Pp. 93–123.

91. Конькова, Т. В. Формирование и стабильность пористой структуры пилларированных глин / Т. В. Конькова [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52, № 5. – С. 472–475.
92. Везенцев, А. И. Сорбенты на основе монтмориллонитовых глин и кофейной шелухи / А. И. Везенцев [и др.] // Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных учёных «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема – нанопористые функциональные материалы». – 2013. – Т. 89. – С. 89–90.
93. Джумабаева, Л. С. Нанодисперсные Pd-катализаторы на кислотнo-активированном и пилларированном алюминий-циркониевом монтмориллоните в реакции изомеризации лёгких n-алканов нефти : дисс. на соискание ученой степени доктора философии / Л. С. Джумабаева. – Алма-Ата : Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, 2021. – 128 с.
94. Romero, R. Application of Pillared Clays for Water Recovery / R. Romero // Catalysts. – 2025. – Vol. 15(2), art. no. 159. – Pp. 1–29. – doi:10.3390/catal15020159.
95. Cardona, Y. Use of clays and pillared clays in the catalytic photodegradation of organic compounds in aqueous solutions / Y. Cardona et al. // Catalysis Reviews. – 2024. – № 66:5. – Pp. 2063–2110. – doi:10.1080/01614940.2023.2178736.
96. Бутт, Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – Москва: Высшая школа, 1973. – 504 с.
97. ГОСТ Р 56593-2015. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Методы испытаний. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 11 с.
98. Свентская, Н. В. Химическая технология вяжущих материалов : лаб. практикум / Н. В. Свентская, С. П. Сивков, Е. Н. Потапова. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 108 с.
99. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка: дата введения 2002-03-01. – Москва: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2001. – 30 с.
100. ГОСТ 10060-2012. Бетоны. Методы определения морозостойкости: дата введения 2014-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 26 с.

101. ГОСТ Р 56687-2015. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Метод определения сульфатостойкости бетона. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 8 с.

102. RILEM TC 106-AAR: ALKALI-AGGREGATE REACTION // Materials and Structures/Matériaux et Constructions. – 2000. – Vol. 33. – Pp. 283–293.

103. Анализ рынка цемента России. СМ PRO. Август 2023 [Электронный ресурс]. – URL:

https://soyuzcem.ru/upload/iblock/be8/%D0%A6%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9%20%D0%B1%D1%8E%D0%BB%D0%B%D0%B5%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%8C_%D0%B0%D0%B2%D0%B3%D1%83%D1%81%D1%82%202023.pdf (дата обращения: 27.01.2025).

104. Шок и импорт на рынке цемента. Агентство новостей «Строительный бизнес» [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.ancb.ru/publication/read/19106> (дата обращения: 27.03.2025).

105. Васильева, Е. Ю. Особенности проектирования инновационных строительных материалов на современном этапе развития отрасли / Е. Ю. Васильева // Вестник МГСУ. – 2022. – Т. 17, вып. 12. – С. 1757–1765. – doi:10.22227/1997-0935.2022.12.1757-1765.

106. В России необходимо стимулировать производство добавочных цементов. Цементум, 2022 [Электронный ресурс]. – URL: <https://cementum.ru/press-center/publications/2022/v-rossii-neobkhodimo-stimulirovat-proizvodstvo-dobavochnykh-tsementov-maksim-goncharov> (дата обращения: 27.01.2025).

107. ГОСТ Р 56195-2014. Добавки активные минеральные для цементов. Общие технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 14 с.

108. Эксперт ЦЕМРОСа рассказала, какие добавки улучшают свойства цемента. Цемент и его применение, 2023 [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/content/news/ekspert-tsemrosa-rasskazala-kakie-dobavki-uluchshayut-svoystva-tsementa> (дата обращения: 27.01.2025).

109. Бутт, Ю. М. Портландцемент (минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации) / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – Москва: Стройиздат, 1974. – 328 с.

110. Дмитриева, Е. А. Исследование состава и структуры глин / Е. А. Дмитриева, Е. Н. Потапова // XX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2019. – С. 458–459.

111. Смольская, Е. А. Влияние режимов термообработки глин на их активность / Е. А. Смольская, В. А. Слугина, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 2. – С. 67–70.

112. Балыков, А. С. Оптимизация технологических параметров получения минеральных добавок на основе прокалённых глин и карбонатных пород для цементных систем / А. С. Балыков, Т. А. Низина, С. В. Володин // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – № 14(2). – С. 145–155. – doi:10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155.

113. Трюмер, А. Применение цементов с добавкой кальцинированных глин для повышения долговечности бетона / А. Трюмер, Х.-М. Людвиг // Цемент и его применение. – 2016. – № 3. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-3-468/primenenie-tsementov-s-dobavkoy-kaltsinirovannykh-glin-dlya-povysheniya-dolgovechnosti-betona> (дата обращения: 01.02.2025).

114. Яковлева, О. В. Влияние состава поверхности глин на структурообразование и реологические свойства шликеров : дисс. кандидат наук : 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / О. В. Яковлева. – Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, 2019. – 118 с.

115. Вакалова, Т. В. Исследование физико-механических и технологических свойств глинистого сырья : методические указания / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, И. Б. Ревва. – Томск : ТПУ, 2014. – 36 с.

116. Толкачева, А. С. Технология керамики для материалов электронной промышленности : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 124 с.

117. Лапо, Е. Г. Влияние температуры обжига и концентрации красящих оксидов в составе цветных масс на тональность окрашивания керамического

образца : учеб.-метод. пособие для выполнения лабораторных работ по направлению 261400.62 «Технология художественной обработки материалов» / Е. Г. Лапо, А. В. Мартыненко. – Владивосток : Издательский дом Дальневост. федерального университета, 2013. – 17 с.

118. Наумкина, Н. И. Влияние обжига на хромогенные примеси и качество каолинита / Н. И. Наумкина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – С. 369–372.

119. Дмитриева, Е. А. Влияние режимов термообработки на свойства каолиновых глин / Е. А. Дмитриева, Е. Н. Потапова // Международная научно-техническая конференция молодых учёных БГТУ им. В. Г. Шухова, 2019. – С. 2401–2105.

120. Рахимов, Р. З. Дегидратация глин различного минерального состава при прокаливании / Р. З. Рахимов [и др.] // Известия КГАСУ. – 2016. – № 4 (38). – С. 388–394.

121. Ермилова, Е. Ю. Влияние способа охлаждения термоактивированной смеси для композиционного цемента на состав продуктов гидратации его цементного камня / Е. Ю. Ермилова [и др.] // Известия КГАСУ. – 2018. – № 4 (46). – С. 283–290.

122. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г. Д. Чукин. – Москва : Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.

123. Турчанинов, В. И. Использование метакАОлина в технологии портландцемента / В. И. Турчанинов, Д. А. Антонова, К. В. Сотникова // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. – 2017. – С. 1009–1015.

124. Мавлютов, Р. А. Сравнение влияния метакАОлина и микрокремнезёма на прочность бетона / Р. А. Мавлютов, П. Л. Десятова, К. Д. Хритова // Синергия наук. – 2017. – № 18. – С. 699–710. – URL: <http://synergy-journal.ru/archive/article1425>.

125. Faghihmaleki, H. Laboratory study of metakaolin and microsilica effect on the performance of high-strength concrete containing Forta fiber / H. Faghihmaleki, H. Nazari // ABEN. – 2023. – № 11. – doi:10.1186/s43251-023-00091-4.

126. Рахимов, Р. З. Глинистые пуццоланы. Часть 1. Обзор / Р. З. Рахимов, Н. Р. Рахимова, О. В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 1. – С. 5–13.

127. Брыков, А. С. Метакаолин / А. С. Брыков // Цемент и его применение. – 2012. – № 4. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-4-210/metakaolin> (дата обращения: 28.01.2025).

128. Михайлюта, Е. С. Особенности формирования фазового состава метакаолинов и его влияние на их свойства / Е. С. Михайлюта [и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 5. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-5-211/osobennosti-formirovaniya-fazovogo-sostava-metakaolinov-i-ego-vliyanie-na-ikh-svoystva> (дата обращения: 28.01.2025).

129. Королькова, С. В. Коллоидно-химические свойства монтмориллонит-иллитовых глин, активированных солевыми растворами: дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук / С. В. Королькова. – Москва, 2012. – 158 с.

130. Potapova, E. The metakaolin – a new hydraulically active pozzolanic additive / E. Potapova, E. Dmitrieva // Materials Science Forum. – 2019. – № 974. – Pp. 319–324. – doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.974.319.

131. Осипов, В. И. Микроструктура глинистых пород / В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева; под ред. академика Е. М. Сергеева. – Москва: Недра, 1989. – 211 с. – ISBN 5-247-00473-6.

132. Анюхина, А. В. Закономерности изменения адсорбционных свойств глин при техногенном воздействии : дисс. на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / А. В. Анюхина. – Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, 2022. – 118 с.

133. Dathe, F. Alkali activation of common clay deposits: Evaluation of the suitability by an IR Spectroscopic Method / F. Dathe, F. Gehn // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2024. – № 18(1). – Pp. 1–8. – doi:10.1186/s40069-023-00627-y.

134. Бондаренко, А. В. Адсорбционные свойства каолинита и монтмориллонита, активированных термохимической обработкой / А. В.

Бондаренко [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 56, № 5. – С. 491–499.

135. Шульце, С. Е. Свойства цементов с прокалёнными глинами в качестве основного компонента / С. Е. Шульце, Й. Рикерт // Цемент и его применение. – 2016. – № 1. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-1-466/svoystva-tsementov-s-prokalennymi-glinami-v-kachestve-osnovnogo-komponenta> (дата обращения: 03.03.2025).

136. Герасимов, А. М. Использование глиносодержащих отходов в качестве пуццолановых добавок / А. М. Герасимов, И. Д. Устинов, О. В. Зырянова // Геотехнология и инженерная геология. – 2023. – Т. 260, № 2. – С. 313–320.

137. Korchunov, I. V. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays / I. V. Korchunov et al. // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. – 2022. – Vol. 19(4). – Pp. 1–9. – doi:10.22068/ijmse.2768.

138. Голубева, О. А. Влияние метакаолина на свойства белого портландцемента / О. А. Голубева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 8. – С. 28–31.

139. Юданова, А. О. Способ получения термообработанной дегидратированной бентонитовой глины для бетонов, строительных растворов и цементных композитов : пат. на изобр. № 2822854 от 30.01.2024.

140. Вопросы и ответы. Густота цементного теста / Цемент и его применение [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/questions/gustota-tsementnogo-testa> (дата обращения: 28.01.2025).

141. Кашаев, Э. Ф. О влиянии удельной поверхности цемента низкой водопотребности на его свойства / Э. Ф. Кашаев, О. В. Хохряков // Международный научный журнал «Инновационная наука». – 2016. – № 11(2). – С. 44–47.

142. Украинский, И. С. Влияние методики изготовления образцов на результаты измерения прочности и активности цементного вяжущего / И. С. Украинский, А. В. Каменчуков // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 8(122). – doi:10.23670/IRJ.2022.122.22.

143. Губайдуллина, А. М. Исследование процессов гидратации и твердения портландцемента методами термического анализа / А. М. Губайдуллина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – С. 15–17.

144. Борисов, И. Н. Особенности гидратации и набора прочности сульфоферритных клинкеров и специальных цементов на их основе / И. Н. Борисов, А. А. Гребенюк // Цемент и его применение. – 2019. – № 3. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-3-19/osobennosti-gidratatsii-i-nabora-prochnosti-sulfoferritnykh-klinkerov-i-spetsialnykh-tsementov-na-ikh> (дата обращения: 21.03.2025).

145. Рапопорт, П. Б. Проблемы долговечности цементных бетонов / П. Б. Рапопорт [и др.] // Строительные материалы. – 2011. – С. 38–41.

146. Chofore, A. T. Experimental Investigation on Bond, Microstructure and Durability of Expired Hardened Cement Blended with Ground Granulated Blast Furnace Slag as Partial Replacement of Cement in High-Strength Concrete / A. T. Chofore et al. // Int. J. Concr. Struct. Mater. – 2022. – Vol. 16, art. no. 70. – doi:10.1186/s40069-022-00560-6.

147. Кузнецова, Т. В. Кинетика гидратации и свойства цемента с добавкой метакаолина / Т. В. Кузнецова [и др.] // Строительные материалы. – 2015. – С. 3–6.

148. Смольская, Е. А. Свойства цемента с кальцинированными алюмосиликатами / Е. А. Смольская, А. А. Мамонова, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 2. – С. 63–66.

149. Басов, С. В. Методические указания по теме: «Коррозия минеральных строительных материалов. Современные методы защиты от коррозии» / С. В. Басов, Э. А. Тур. – Брестский государственный технический университет, 2020. – 36 с.

150. Сивков, С. П. Гидратация, твердение, свойства и процессы коррозии цементов: учебное пособие / С. П. Сивков, И. Ю. Бурлов. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 72 с.

151. Корчунов, И. В. Морозостойкость цементного камня в присутствии добавок / И. В. Корчунов, А. М. Ахметжанов, Е. Н. Потапова // Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и

инновационного развития экономики. VII Международная научно-практическая конференция. – 2017. – Т. 1. – С. 359–362.

152. Корончик, А. В. Современные проблемы природопользования и природообустройства / А. В. Корончик, Е. М. Жуковский, С. Е. Кравченко. – 2022. – С. 56.

153. Snellings, R. Supplementary cementitious material / R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. – 2012. – Vol. 74. – Pp. 211–278. – doi:10.2138/rmg.2012.74.6.

154. Al-Hammood, A. A. Raw bentonite as supplementary cementitious material – a Review / A. A. Al-Hammood et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021.

155. Поиск статей «Дополнительные вяжущие материалы» на сайте Academia [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.academia.edu/upgrade?feature=search&q=Supplementary%20cementitious%20material&trigger=large-banner-tall&ct=23902> (дата обращения: 09.04.2025).

156. Supplementary Cementitious Materials [Электронный ресурс]. – URL: <https://civinnovate.com/2024/12/12/supplementary-cementitious-materials> (дата обращения: 09.04.2025).

157. Vallina, D. Supplementary cementitious material based on calcined montmorillonite standards / D. Vallina et al. // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 426. – Art. no. 136193. – doi:10.1016/j.conbuildmat.2024.136193.

158. Aïtcin, P. C. Supplementary cementitious materials and blended cements / P. C. Aïtcin // *Science and Technology of Concrete Admixtures*. – 2016. – Pp. 53–73. – doi:10.1016/B978-0-08-100693-1.00004-7.

159. Семех приобрела берлинскую компанию по переработке отходов. Цемент и его применение. Новости [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/content/news/kompaniya-cemex-obyavila-o-priobretenii-kontrolnogo-paketa-aktsiy-rc-baustoffe-berlin-gmbh-co-kg-kom> (дата обращения: 09.04.2025).

160. ГОСТ Р 70934-2023. Экологический менеджмент. Руководство по оценке и управлению выбросами парниковых газов. – Москва : Российский институт стандартизации, 2023. – 32 с.

161. РЭО: 25 цементных заводов России готовы перейти на топливо из отходов // Цемент и его применение. Новости от 04.02.2025 [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/content/news/reo-25-tsementnykh-zavodov-rossii-gotovy-pereyti-na-toplivo-iz-otkhodov> (дата обращения: 09.04.2025).

162. Żoltowski, M. Fly ash from sewage sludge as an additive to concrete in terms of current standards / M. Żoltowski et al. // *Inżynieria Bezpieczeństwa Obiektów Antropogenicznych*. – 2024. – № 4. – Pp. 110–125. – doi:10.37105/iboa.258.

163. Du, H. An integrated experimental and theoretical study on Si/Al-based and Ca-based additives for immobilizing heavy metals during pyrolysis of high-organic solid waste / H. Du et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 12, № 12. – Art. no. 111958. – doi:10.1016/j.jece.2024.111958.

164. Определены товары с обязательным использованием вторсырья с 2025 года // Цемент и его применение. Новости [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/content/news/opredeleny-tovary-s-obyazatelnyim-ispolzovaniem-vtorsyrya-s-2025-goda> (дата обращения: 09.04.2025).

165. Постановление Правительства Российской Федерации № 2330-р от 28.08.2024 г. [Электронный ресурс]. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=477818>.

166. ГОСТ Р 56592-2015. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 11 с.

167. Федоров, М. В. Закономерности формирования сил адгезии глин, модифицированных высоким давлением: дисс. ... канд. геолого-минералогических наук / М. В. Федоров. – Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2022. – 112 с.

168. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ : учеб. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – Москва: Высшая школа, 1981. – 335 с.

169. Четверикова, А. Г. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие / А. Г.

Четверикова [и др.] // Condensed Matter and Interphases. – 2019. – № 21(3). – С. 446–454.

170. Козлова, В. К. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В. К. Козлова [и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-3-209/vliyanie-karbonatsoderzhashchikh-dobavok-na-svoystva-kompozitsionnykh-tsementov> (дата обращения: 12.04.2025).

171. Анисимова, С. В. Общестроительные цементы: учебно-методическое пособие / С. В. Анисимова, А. Е. Коршунов, А. А. Мольков. – Нижний Новгород : ННГАСУ, 2016. – 38 с.

172. Еленова, А. А. Разработка комплексной добавки для ускоренного твердения цементного камня : дисс. ... канд. техн. наук / А. А. Еленова. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 164 с.

173. Арефьева, О. Д. Эколого-экономическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи / О. Д. Арефьева [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2020. – № 6. – С. 91–98.

174. В России собран рекордный урожай риса. Министерство сельского хозяйства Российской Федерации, 2024 [Электронный ресурс]. – URL: <https://mcx.gov.ru/ministry/departments/departament-rastenievodstva-mekhanizatsii-khimizatsii-i-zashchity-rasteniy/news/v-rossii-sobran-rekordnyy-urozhay-risa> (дата обращения: 15.04.2025).

175. Аунг Хтут Тху. Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи: дисс. ... канд. техн. наук / Аунг Хтут Тху. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 202 с.

176. Нгуен Мань Хиеу. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратное обеспечение: дисс. ... канд. техн. наук / Нгуен Мань Хиеу. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2018. – 190 с.

177. Bodie, A. R. Current trends of rice milling byproducts for agricultural applications and alternative food production systems / A. R. Bodie et al. // Frontiers in Sustainable Food Systems. – 2019. – Vol. 3, art. 47. – doi:10.3389/fsufs.2019.00047. –

[Электронный ресурс]. – URL: <https://www.frontiersin.org/journals/sustainable-food-systems/articles/10.3389/fsufs.2019.00047/full> (дата обращения: 16.04.2025).

178. Шкуро, А. Е. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 160–163.

179. Рис и его качество (перевод с английского) / под ред. Е. П. Козьминой. – Москва: Колос, 1976. – 400 с.

180. Патент № 2363711 РФ, МПК С 08 L 23/6. Биологически разрушаемая термопластичная композиция / Ананьев В. В. [и др.] ; заявитель Московский государственный университет прикладной биотехнологии, Московский государственный университет пищевых производств. – № 2008107138/04 ; заявл. 28.02.2008 ; опубл. 10.08.2009.

181. Tichane, R. Ash Glazes / R. Tichane. – Amherst : Krause Publications, 1998. – 216 p.

182. Кузнецова, Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ : методические указания / Г. А. Кузнецова. – Иркутск : ИГУ, 2005. – 28 с.

183. Адылов, Г. Т. Исследование карбидкремниевых материалов, полученных с использованием рисовой шелухи / Г. Т. Адылов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 6. – С. 7–13.

184. Sekifuji, R. Study of the feasibility of a rice husk recycling scheme in Japan to produce silica fertilizer for rice plants / R. Sekifuji, M. Tateda // Sustain Environ Res. – 2019. – Vol. 29, № 11. – doi:10.1186/s42834-019-0011-x.

185. Guoa, W. Nano-silica extracted from rice husk and its application in acetic acid steam reforming / W. Guoa et al. // RSC Adv. – 2021. – № 11. – Pp. 34915–34922. – doi:10.1039/D1RA05255A.

186. Новотворцев, Р. Ю. Суперконденсаты на основе активированных углей – продуктов переработки шелухи риса / Р. Ю. Новотворцев [и др.] // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 4. – С. 632–640.

187. Янга, Х-Е. Prediction of protein content in paddy rice (*Oryza sativa* L.) combining near-infrared spectroscopy and deep-learning algorithm / Х-Е Янга [и др.] // Front. Plant Sci. – 2024. – Vol. 15, art. 1398762. – doi:10.3389/fpls.2024.1398762.

188. Акшураева, И. М. Химически модифицированные угольно-пастовые электроды на основе композита из рисовой шелухи / И. М. Акшураева // Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований. – 2013. – С. 152–156.
189. Цветков, М. В. Плавкость золы отходов растениеводства в условиях высокотемпературной переработки / М. В. Цветков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 3. – С. 371–379.
190. Ситникова, В. Е. Практикум по колебательной спектроскопии : учебное пособие / В. Е. Ситникова [и др.]. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2021. – 173 с.
191. Чинь, Н. Д. Высокопрочные бетоны с комплексным применением золы рисовой шелухи, золы-уноса и суперпластификаторов / Н. Д. Чинь, Н. Т. Винь, Х.-М. Людвиг // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2014. – № 8. – Pp. 301–307.
192. Le, H. Th., Nguyen, S. Th., Ludwig, H.-M. A study on high performance fine-grained concrete containing rice husk ash // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2014. – № 8. – Pp. 301–307.
193. Классен, В. К. Цементология : учебник / В. К. Классен, Б. Т. Таймасов. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2024. – 264 с.
194. Cheng, Danyang. Using low-grade calcined clay to develop low-carbon and lightweight strain-hardening cement composites / Danyang Cheng et al. // Journal of Building Engineering. – 2022. – Vol. 58. – Art. no. 105023. – doi:10.1016/j.jobbe.2022.105023.
195. Sousa, V. Recycled cement production energy consumption optimization / V. Sousa [et al.] // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2023. – Vol. 32. – Art. no. 101010. – Pp. 1–12. – doi:10.1016/j.scp.2023.101010.
196. Scrivener, K., Favier, A. (eds.). Calcined Clays for Sustainable Concrete. – RILEM Bookseries, 2015. – doi:10.1007/978-94-017-9939-3.
197. Chen, W. Using low-grade calcined clay to develop low-carbon and lightweight strain-hardening cement composites / W. Chen, J. Dang, H. Du // Journal of

Building Engineering. – 2022. – Vol. 58. – Art. no. 105023. – doi:10.1016/j.job.2022.105023.

198. Cardoso, Micael Rubens. Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production / Micael Rubens Cardoso da Silva et al. // Case Studies in Construction Materials. – 2021. – Vol. 15. – Art. no. e00756. – doi:10.1016/j.cscm.2021.e00756.

199. Трофимов, В. Т. Грунтоведение / В. Т. Трофимов [и др.] ; под ред. В. Т. Трофимова. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва : Изд-во МГУ, 2005. – 1024 с.

200. Осипов, В. И. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств / В. И. Осипов, В. Н. Соколов. – Москва : ГЕОС, 2013. – 578 с.

201. Мавлютов, Р. А. Сравнение влияния метакАОлина и микрокремнезема на прочность бетона / Р. А. Мавлютов, П. Л. Десятова, К. Д. Хритова // Синергия наук. – 2017. – № 18. – С. 699–710. – URL: <http://synergy-journal.ru/archive/article1425>.

202. Пустовгар, А. П. Применение метакАОлина в сухих строительных смесях / А. П. Пустовгар, А. Ф. Бурьянов, Е. В. Васильев // Строительные материалы. – 2010. – С. 78–81.

203. Брыков, А. С. Ингибирующая активность и превращения минеральных добавок в условиях испытаний цементных композиций на щелочное расширение / А. С. Брыков [и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 6. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-6-247/ingibiruyushchaya-aktivnost-i-prevrashcheniya-mineralnykh-dobavok-v-usloviyakh-ispytaniy-tsementnykh-kompozitsiy-na-shchelochnoe-rasshiren>.

204. Научно-образовательный портал «Большая российская энциклопедия», Каолинит. Формы нахождения. Свойства [Электронный ресурс]. – URL: <https://bigenc.ru/c/kaolinit-13f37e> (дата обращения: 04.01.2025).

205. Дриц, В. А. Глинистые минералы : слюды, хлориты / В. А. Дриц, А. Г. Коссовская. – Москва: Наука, 1991. – 176 с.

206. Логвиненко, Н. В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане / Н. В. Логвиненко, Л. В. Орлова. – Ленинград : Недра, 1987. – 237 с.

207. Зинчук, Н. Н. Об ассоциациях глинистых минералов и решаемых с их помощью алмазопроисловых задач / Н. Н. Зинчук // Международная научная конференция, посвящённая 300-летию Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН. – 2016. – С. 51–55.
208. Малиновский, А. И. Основы литологии : учебное пособие / А. И. Малиновский. – Владивосток: Даль-наука, 2013. – 188 с.
209. Котельников, Д. Д. Глинистые минералы осадочных пород / Д. Д. Котельников, А. И. Конюхов. – Москва: Недра, 1986. – 247 с.
210. Крамаренко, В. В. Грунтоведение: учебное пособие / В. В. Крамаренко. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 472 с.
211. Карданова, О. Ф. Каолинитовые глины Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ) / О. Ф. Карданова // Материалы конференции, посвящённые Дню вулканолога. – 2013. – С. 344–354.
212. Маслова, М. Д. Термохимические характеристики глинистых минералов и слюд / М. Д. Маслова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – С. 121–127.
213. Fajnor, V. Š. Differential thermal analysis of montmorillonite / V. Š. Fajnor, K. Jesenák // Journal of Thermal Analysis. – 1996. – Vol. 46. – Pp. 489–493.
214. 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(267). — С. 168–171.
215. Рысев, А. П. Разработка метода регулирования адсорбционной способности природного монтмориллонита для извлечения анионных примесей из водных растворов: дисс. ... канд. техн. наук / А. П. Рысев. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 153 с.
216. Ким, О. К. Свойства бентонитовых глин, модифицированных гидроксокомплексами железа / О. К. Ким [и др.] // Известия научно-технического общества «Кахак». – 2010. – № 3(28). – С. 25–29.
217. Ситева, О. С. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-Увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии / О. С.

Ситева [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020.

218. Краснобаева, С. А. Свойства материалов на основе портландцемента с добавкой метакаолина МКЖЛ / С. А. Краснобаева [и др.] // Цемент и его применение. – 2015. – № 1. – С. 50–55.

219. Косенко, Н. Ф. Физические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / Н. Ф. Косенко, Т. В. Сазанова. – Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2015. – 123 с.

220. Анюхина, А. В. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой / А. В. Анюхина [и др.] // Недропользование. – 2021. – Т. 21, № 2. – С. 52–57.

221. Лебедев, М. С. Аспекты применения инфракрасной спектроскопии алюмосиликатных сырьевых компонентов в строительном материаловедении / М. С. Лебедев [и др.] // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/aspekty-primeneniya-infrakrasnoy-spektroskopii-alyumosilikatnyh-syrievykh-komponentov-v-stroitelnom-materialovedenii> (дата обращения: 09.01.2025).

222. Рассулов, В. В. Контроль качества метакаолина методом спектроскопии в ближней инфракрасной области спектра / В. В. Рассулов, Р. А. Платова, Ю. Т. Платов // Строительные материалы. – 2018. – № 5. – С. 53–56.

223. Королькова, С. В. Новый метод исследования инфракрасных спектров фазовых состояний водных систем при различных температурах: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук / С. В. Королькова. – Москва, 2016. – 25 с.

224. Чайковская, О. Н. Лабораторная работа «Исследование биологических материалов методом ИК спектроскопии» : методические указания / О. Н. Чайковская. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 40 с.

225. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г. Д. Чукин. – Москва: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.

226. Муфтуллаева, М. Б. Технология разделения монтмориллонита с наночастицами из бентонитовой глины Каракалпакистана / М. Б. Муфтуллаева [и

др.] // Universum: технические науки. – 2021. – № 2(83). – URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11324> (дата обращения: 09.01.2025).

227. Егоров, Н. Б. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов : методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» / Н. Б. Егоров, В. В. Шагалов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2012. – 20 с.

228. ГОСТ Р 59536-2021. Метакаолин для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – Москва : Стандартиформ, 2021. – 14 с.

229. Гайфуллин, А. Р. Влияние добавок глинистых в портландцемент на прочность при сжатии цементного камня / А. Р. Гайфуллин, Р. З. Рахимов, Н. Р. Рахимова // Инженерно-строительный журнал. – 2015. – № 7. – С. 66–73.

230. ГОСТ 34850-2022. Портландцементный клинкер товарный. Технические условия. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 6 с.

231. Лотов, В. А. Физико-механические свойства цемента: методические указания / В. А. Лотов, Е. А. Сударев. – Томск: ТПУ, 2022.

232. Сивков, С. П. Гидратация и твердение цемента в присутствии метакаолина / С. П. Сивков, Е. Н. Потапова, С. А. Захаров, Д. В. Назаров // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2015. – № 1. – С. 80–89.

233. Кирсанова, А. А. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками-модификаторами, содержащими метакаолин / А. А. Кирсанова [и др.] // Цемент и его применение. – 2015. – № 2. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-2-440/osobennosti-gidratatsii-i-tverdeniya-tsementnykh-betonov-s-dobavkami-modifikatorami-soderzhashchimi-metakaolin> (дата обращения: 21.03.2025).

234. Дудников, А. Г. Геополимерный бетон и его применение / А. Г. Дудников, М. С. Дудникова, А. Реджани // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2018. – № 1–2. – С. 38–45.

235. Davidovits, J. Why the pharaohs built the Pyramids with fake stones / J. Davidovits. – France: Institut Geopolymere, 2009. – 288 p.

236. Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications. – 5th ed. / J. Davidovits. – France: Institut Geopolymere, 2020. – 680 p.

237. Ерошкина, Н. А. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов : монография / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин. – Пенза : ПГУАС, 2014. – 128 с.

238. Саламанова, М. Ш. Строительные композиты на основе бесклнкерных вяжущих щелочной активации: дисс. ... д-ра техн. наук / М. Ш. Саламанова. – Дагестанский государственный технический университет, 2022. – 506 с.

239. Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебное пособие для студентов строительной специальности / Л. В. Петрова. – 3-е изд., испр. и доп. – Ульяновск : УлГТУ, 2009. – 64 с.

240. Семенов, В. С. Неорганические вяжущие вещества : методические указания к выполнению лабораторных работ и домашнего задания для студентов всех направлений и уровней подготовки, реализуемых МГСУ / В. С. Семенов [и др.]. – Москва : МГСУ, 2015. – 56 с.

241. Глуховский, В. Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. – Киев: Будивельник, 1978. – 184 с.

242. Фаликман, В. Р. Геополимерные вяжущие и бетоны в современном строительстве / В. Р. Фаликман, К. Ю. Охотникова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 4(35). – С. 93–97.

243. Рахимов, Р. З. Геополимеры / Р. З. Рахимов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – С. 189–196.

244. Николаенко, Е. А. Пуццолановый портландцемент с повышенными прочностными свойствами / Е. А. Николаенко // Вестник ВСГУТУ. – 2014. – С. 63–69.

245. Davidovits, J. Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology / J. Davidovits // Geopolymer. – 1999. – St. Quentin, France. – P. 9–40.

246. Чекмарев, А. С. Получение геополимерных материалов с применением природных компонентов / А. С. Чекмарев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 20. – С. 50–55.

247. Брыков, А. С. Щелоче-кремнеземные реакции, щелочная коррозия портландцементных бетонов и пуццолановые добавки – ингибиторы коррозии / А. С. Брыков, М. Е. Воронков // Цемент и его применение. – 2014. – № 5. –

[Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-5-418/shchelochekremnezemnye-reaktsii-shchelochnaya-korroziya-portlandtsementnykh-betonov-i-borotsolanovye-dobavki-ingibitory-korrozii> (дата обращения: 21.04.2025).

248. Галенко, А. А. Ресурсосберегающая технология керамической облицовочной плитки однократного обжига с использованием щелочного каолина и полевого шпата: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / А. А. Галенко. – Ростов-на-Дону: ГОУ ВПО «Ростовский государственный строительный университет», 2010. – 23 с.

249. Пожидаев, Д. А. Получение глазури на основе тугоплавких глин со снижением температуры обжига / Д. А. Пожидаев [и др.] // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2016. – Том 8, № 4. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/39TVN416.pdf> (дата обращения: 22.04.2025).

250. Avet, F. Development of a new rapid, relevant and reliable (R^3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays / F. Avet et al. // Cement and Concrete Research. – 2016. – Vol. 85. – Pp. 1–11.

251. Wang, Y-S. Prediction of protein content in paddy rice (*Oryza sativa* L.) combining near-infrared spectroscopy and deep-learning algorithm / Y-S Wang et al. // Front. Plant Sci. – 2024. – Vol. 15, art. 1398762. – doi:10.3389/fpls.2024.1398762.

252. Biondi, L. Ambient cured fly ash geopolymer coatings for concrete / L. Biondi et al. // Materials. – 2019. – Vol. 12(6), art. 923. – doi:10.3390/ma12060923.

253. Biondi, L. Ambient cured fly ash geopolymer coatings for concrete / L. Biondi et al. // Materials. – 2019. – Vol. 12(6), art. 923. – doi:10.3390/ma12060923.

254. Khan, R. Advanced clay-based geopolymer: influence of structural and material parameters on its performance and applications / R. Khan et al. // RSC Adv. – 2025. – № 15. – Pp. 12443–12471. – doi:10.1039/D4RA07601J.

255. Xie, J. Effect of initial water content and curing moisture conditions on the development of fly ash-based geopolymers in heat and ambient temperature / J. Xie, O. Kayali // Constr. Build. Mater. – 2014. – № 67. – Pp. 20–28.

256. Liew, Y.-M. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review / Y.-M. Liew et al. // Prog. Mater. Sci. – 2016. – № 83. – Pp. 595–629.

257. Ильина, Л. В. Влияние дисперсных минеральных добавок на прочность мелкозернистого бетона / Л. В. Ильина [и др.] // *Fundamental research*. – 2017. – № 4. – С. 34–38.

258. Троян, В. В. Влияние минеральных добавок на трещиностойкость высокопрочных бетонов / В. В. Троян, Б. П. Киндрась // *Современные научные исследования и инновации*. – 2017. – № 12. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://web.snauka.ru/issues/2017/12/84969> (дата обращения: 21.04.2025).

259. Лотов, В. А. Физико-механические свойства цемента : методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы по курсу «Основы технологии вяжущих материалов» для студентов направления подготовки магистров 18.04.01 «Химическая технология» / В. А. Лотов, Е. А. Сударев. – Томск: Изд. ТПУ, 2022. – 46 с.

260. Соловьянчик, А. Р. Исследование тепловыделения цементов, используемых при строительстве мостового перехода через Керченский пролив / А. Р. Соловьянчик [и др.] // *Вестник СибАДИ*. – 2018. – Т. 15, № 2 (60). – С. 283–293.

261. Suraneni, P. Monitoring setting of geopolymers / P. Suraneni et al. // *Adv. Civ. Eng. Mater.* – 2014. – № 3. – Pp. 177–192.

262. Жвиронайте, Я. Влияние минеральных добавок на развитие щелочной коррозии в портландцементных бетонах с реакционноспособным гравийным заполнителем / Я. Жвиронайте [и др.] // *Цемент и его применение*. – 2020. – № 2. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-2-2020/vliyanie-mineralnykh-dobavok-na-razvitie-shchelochnoy-korrozii-v-portlandtsementnykh-betonakh-s-reak> (дата обращения: 21.04.2025).

263. RILEM TC 106-AAR: ALKALI-AGGREGATE REACTION // *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*. – 2000. – Vol. 33. – Pp. 283–293.

264. Камалиев, Р. Т. Гидратация и твердения портландцементных систем в присутствии ультрадисперсных кремнеземов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Р. Т. Камалиев. – Санкт-Петербургский государственный технический университет, 2009. – 19 с.

265. Потапова, Е. Н. Микроскопические методы исследования вяжущих материалов : учеб. пособие / Е. Н. Потапова, О. П. Барина. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 168 с.

266. Учёный Богачёв развеял миф о вреде парникового эффекта для Земли [Электронный ресурс] // Новости «Рамблер». – 28.03.2023. – URL: <https://news.rambler.ru/science/50453682-uchenyy-bogachev-razveyal-mif-o-vrede-parnikovogo-effekta-dlya-zemli> (дата обращения: 25.04.2025).

267. Щербань, А. В. Парниковый эффект и его воздействие на окружающую среду / А. В. Щербань // Экономика и экология территориальных образований. – 2021. – Т. 5, № 2. – С. 59–65.

268. Жихарева, В. Парниковый эффект: причины и последствия / В. Жихарева // +1. – 24.06.2022. – [Электронный ресурс]. – URL: https://plus-one.ru/manual/2022/06/24/parnikovyj-effekt-prichiny-i-posledstviya?utm_source=web&utm_medium=manual&utm_content=link&utm_term=scroll (дата обращения: 25.04.2025).

269. Березовская, Д. Парниковый эффект: как он возникает и почему опасен / Д. Березовская // Экологика. Специальный проект RG.RU. – 01.03.2024. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://rg.ru/2024/03/01/parnikovyj-effekt-kak-on-voznikaet-i-pochemu-opasen.html> (дата обращения: 25.04.2025).

270. Ермолаев, В. С. Парниковый эффект: диоксид углерода и антропогенный фактор / В. С. Ермолаев [и др.] // Общество. Среда. Развитие. – 2007. – С. 77–82.

271. Смирнов, Б. М. Углекислый газ в атмосфере земли [Электронный ресурс]. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%B3%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D1%8B%D0%B9_%D0%B3%D0%B0%D0%B7_%D0%B2_%D0%B0%D1%82%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%84%D0%B5%D1%80%D0%B5_%D0%97%D0%B5%D0%BC%D0%BB%D0%B8 (дата обращения: 25.04.2025).

272. Шнайдер, М. Цементная промышленность на пути к «низкоуглеродному» будущему / М. Шнайдер // Цемент и его применение. – 2019. – № 3. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-3->

19/tsementnaya-promyshlennost-na-puti-k-nizkouglerodnomu-budushchemu (дата обращения: 25.04.2025).

273. Смольская, Е. А. Создание низкоуглеродного цемента – шаг к «зелёной» трансформации цементной промышленности / Е. А. Смольская [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 2. – С. 4–10.

274. Дмитриева, Е. А. Влияние термообработанных глин на прочность портландцемента / Е. А. Дмитриева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 4. – С. 63–65.

275. Смольская, Е. А. Свойства низкоуглеродного цемента / Е. А. Смольская, М. Д. Ланцова, Е. Н. Потапова // Химия и химическая технология в XXI веке. – 2023. – Т. 1. – С. 169–170.

276. Майти, С. Цемент с известняком и кальцинированной глиной (LC3) / С. Майти // Цемент и его применение. – 2023. – № 3. – С. 76–79.

277. crivener, K. Calcined clay limestone cements (LC3) / K. Scrivener et al. // Cement and Concrete Research. – 2018. – № 114. – Pp. 49–56.

278. Ассоциация цемента и бетона объявила о дорожной карте по достижению углеродной нейтральности к 2050 году [Электронный ресурс] // Цемент и его применение. – 14.10.2021. – URL: <https://jcement.ru/content/news/assotsiatsiya-tsementa-i-betona-obyavila-o-dorozhnoy-karte-po-dostizheniyu-uglerodnoy-neytralnosti-k/?ysclid=m9ydo4scpa66831986> (дата обращения: 26.04.2025).

279. Распоряжение Правительства Российской Федерации № 3052-р от 29.10.2021 г. «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития РФ с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 г.» [Электронный ресурс]. – URL: <http://static.government.ru/media/files/ADKkCzp3fWO32e2yA0BhtIpyzWfHaiUa.pdf> (дата обращения: 30.04.2025).

280. Цемент с известняком [Электронный ресурс] // Цементум. – 20.04.2020. – URL: <https://cementum.ru/press-center/publications/2020/tsement-s-izvestnyakom> (дата обращения: 26.04.2025).

281. Козлова, В. К. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками / В. К. Козлова [и др.] // Цемент и его применение. – 2014. – № 4. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-4-417/osobennosti-sostava-produktov-gidratatsii-kompozitsionnykh-portlandtsementov-s-karbonatsoderzhashchimi-dobavkami/?ysclid=m9yei23413761749489> (дата обращения: 12.04.2025).

282. Мечай, А. А. Композиционный портландцемент с использованием минеральных добавок на основе природного сырья / А. А. Мечай [и др.] // Труды БГТУ. – 2022. – Серия 2, № 2. – С. 100–106.

283. Рахимов, Р. З. Влияние добавок термоактивированного мергеля на свойства цементного камня / Р. З. Рахимов [и др.] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 2(40). – С. 228–240.

284. Липус, К. Доломитовый известняк как основной компонент цемента / К. Липус // Цемент и его применение. – 2021. – № 1. – С. 94–99.

285. Малова, Е. Ю. Композиционные портландцементы с карбонатсодержащими добавками и бетоны на их основе : дисс. ... канд. техн. наук / Е. Ю. Малова. – Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 2015. – 182 с.

286. Мамытов, А. С. Разработка технологии композиционных малоклинкерных вяжущих веществ и изделий на их основе с использованием местного сырья: дисс. ... канд. техн. наук / А. С. Мамытов. – Бишкек, 2015. – 168 с.

287. Коровкин, М. В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов : учебное пособие / М. В. Коровкин. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 96 с.

288. Куражовская, В. С. Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов: учебное пособие / В. С. Куражовская, Е. Ю. Боровикова. – Москва: Геологический факультет, 2008. – 98 с.

289. Ковков, И. В. Исследование ИК спектроскопическим методом фазового состава керамических материалов / И. В. Ковков [и др.] // Известия высших

учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 5. – С. 114–116.

290. Александров, И. В. ИК-спектроскопическое определение упорядоченности в каркасных алюмосиликатах / И. В. Александров [и др.] // Вестник Амурского государственного университета. Физика и материаловедение. – 2010. – № 49. – С. 39–42.

291. Guatame-Garcia, L. A. Visible and infrared reflectance spectroscopy for characterization of iron impurities in calcined kaolin clays / L. A. Guatame-Garcia, M. Buxton // Proceedings of the 2nd International Conference on Optical Characterization of Materials. – Karlsruhe, 2015. – Pp. 215–226.

292. Смольская, Е. А. Низкоуглеродный цемент на основе термоактивированной глины и известняка / Е. А. Смольская [и др.] // III Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов». – Ташкент, 2024. – С. 58–59.

293. Корчунов, И. В. Использование известняка при разработке составов добавочных цементов повышенной морозостойкости / И. В. Корчунов [и др.] // Цемент и его применение. – 2022. – № 2. – С. 44–49.

294. Курятников, Ю. Ю. Влияние карбонатных наполнителей на физико-механические свойства газобетона неавтоклавного твердения / Ю. Ю. Курятников, С. А. Кольцов, Т. С. Земцова // Вестник Тверского государственного технического университета. – 2011. – № 19. – С. 44–49.

295. Козлова, В. К. О механизме влияния карбонатных добавок на сроки схватывания цементного теста / В. К. Козлова [и др.] // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 112–115.

296. Корнеев, В. И. О механизмах действия функциональных добавок при гидратации и твердении сухих строительных смесей [Электронный ресурс] // Доклады Baltimix-2002. – URL: https://baltimix.ru/confer_archive/reports/doclad02/Korneev1.php (дата обращения: 30.04.2025).

297. McDonald, L. J. The physicochemical properties of Portland cement blended with calcium carbonate with different morphologies as a supplementary cementitious material / L. J. McDonald et al. // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 338, № 130309. – Pp. 1–12. – doi:10.1016/j.jclepro.2021.130309.

298. Ермилова, Е. Ю. Исследование влияния добавок карбонатных пород на физико-механические свойства композиционного цемента / Е. Ю. Ермилова [и др.] // *Известия КГАУ*. – 2016. – № 4 (38). – С. 351–358.

299. Zhang, Zh. Mechanical properties of sustainable high strength ECC with substitution of cement by limestone powder / Zh. Zhang et al. // *Case Studies in Construction Materials*. – 2023. – Vol. 19. – Pp. 1–12. – doi:10.1016/j.cscm.2023.e02616.

300. Михеенков, М. А. Влияние карбонатных наполнителей на свойства бетонов [Электронный ресурс] // МРАМОРС. – URL: https://mramors.ru/publications/vliyanie-karbonatnykh-napolniteley-na-svoystva-betonov-4_648 (дата обращения: 30.04.2025).

301. Заяц, М. Гидратация цемента с добавками известняка и доломита / М. Заяц, М. Б. Хаха // *Цемент и его применение*. – 2016. – № 2. – С. 69–77.

302. Бирюлева, Д. К. Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости: дисс. ... канд. техн. наук / Д. К. Бирюлева. – Казань: Казанский федеральный университет, 2000. – 169 с.

303. Ким, Б. Г. Механизм упрочнения бетона минеральной добавкой из отходов доломита / Б. Г. Ким [и др.] // *Стройматериалы*. – 2024. – [Электронный ресурс]. – URL: https://stroymat.ru/2024/11/04/tb-7-2018_44-45 (дата обращения: 30.04.2025).

304. Lahmar, S. M. Enhancing high-performance concrete with local andesite and calcined marl: insights from heat treatment and untreated conditions / S. M. Lahmar et al. // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 457. – Pp. 1–20. – doi:10.1016/j.conbuildmat.2024.139370.

305. Bahhou, A. Using calcined marls as non-common supplementary cementitious materials—a critical review / A. Bahhou et al. // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11, № 517. – doi:10.3390/min11050517.

306. Федоркин, С. И. Особенности формирования микроструктуры цементного камня в мелкозернистых бетонах на карбонатных заполнителях, армированных базальтовым волокном / С. И. Федоркин [и др.] // Строительство и техногенная безопасность. – 2014. – С. 18–24.

307. Калдаш, А. Экологичные цементы в Бразилии: метакеолин в качестве активной минеральной добавки / А. Калдаш [и др.] // Цемент и его применение. – 2016. – № 5. – С. 80–85.

308. Чихиро, Д. А. Влияние метакеолина на физико-механические свойства цементного камня / Д. А. Чихиро // Наука, техника и образование. – 2021. – С. 31–34.

309. Barbhuiya, S. Properties, compatibility, environmental benefits and future directions of limestone calcined clay cement (LC3) concrete: A review / S. Barbhuiya et al. // Journal of Building Engineering. – 2023. – Vol. 79, № 15. – Art. no. 107794. – doi:10.1016/j.jobbe.2023.107794.

310. Кунтер, В. Термодинамическое моделирование в системе портландцемент–метакеолин–известняк: потенциальные факторы, влияющие на механические свойства / В. Кунтер [и др.] // Цемент и его применение. – 2015. – № 3. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-3-448/termodinamicheskoe-modelirovanie-v-sisteme-portlandtsement-metakaolin-izvestnyak-potentsialnye-factory-vliayushchie-na-mekhanicheskie-svoystva> (дата обращения: 30.04.2025).

311. Sun, J. Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50 % / J. Sun, F. Zunino, K. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 2024. – № 177. – Pp. 1–13. – doi:10.1016/j.cemconres.2023.107417.

312. Zunino, F. Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC3) pastes after long-term (3 years) hydration / F. Zunino, K. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 2022. – № 153. – Pp. 1–13. – doi:10.1016/j.cemconres.2021.106693.

Протокол опытно-промышленных испытаний разработанных низкоуглеродных цементов

УТВЕРЖДАЮ

Директор цементного завода

в п. Новогуровский

Орлов П.В.

«30» июня 2025 г.



Протокол опытно-промышленных испытаний № 1-ОПИ-25 составов композиционного низкоуглеродного портландцемента

Мы, нижеподписавшиеся, представители цементного завода в п. Новогуровский: инженер-технолог (по помолу цемента) Находнев Н.П., и.о. руководителя отдела качества и лаборатории Миронова Е.В., с одной стороны, и представители кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева: д.т.н., профессор Потапова Е.Н., аспирант Смольская Е.А., с другой стороны, составили настоящий протокол о том, что в период с 01.04.2025 г. по 30.06.2025 г. в лаборатории цементного завода были проведены опытно-промышленные испытания составов композиционного портландцемента.

1. Материалы для проведения испытаний

- Клинкер портландцементный, соответствующий ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия», выпускаемый цементным заводом в п. Новогуровский (РП Новогуровский, Тульская обл.);
- Глина Гуровского месторождения (РП Новогуровский, Тульская обл.);
- Глина Ленинградского месторождения (Большие поля, Ленинградская обл.);
- Известняк Гуровского месторождения, соответствующий ГОСТ 31424-2010 Материалы строительные нерудные из отсеков дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия, (РП Новогуровский, Тульская обл.);
- Камень гипсовый Новомосковского месторождения, соответствующий Техническим условиям ТУ 08.11.20-002-01250242-2020 «Камень гипсовый для производства вяжущих материалов» (утвержден 29.02.2020 г. ООО «Кнауф Гипс Новомосковск»), от ООО «Кнауф Гипс Новомосковск»;
- Осадок сточных вод (твердое биотопливо), соответствующий ТУ 38.32.39.-001-03324418-2017 «Твердое биотопливо. Технические условия» от АО «Мосводоканал»;
- 0,25М раствор сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$, приготовленный на кафедре химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2. Подготовка комплексной активной минеральной добавки

Для получения низкоуглеродного цемента, предварительно были подготовлены две комплексные активные минеральные добавки.

Цементный завод в п. Новогуровский
ул. Железнодорожная, д. 3, пос. Новогуровский, Алексинский район, Тульская область
тел.: +7 (48753) 200 05, факс: +7 (48753) 200 46

Страница 1 из 7

2.1 Активная минеральная добавка на основе природного алюмосиликата

Термообработанная глина получена путем кальцинирования в лабораторной муфельной печи глины Гуровского месторождения при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин, скорость охлаждения – быстрая (30 мин).

Термоактивированная глина получена путем предварительной обработки глины Ленинградского месторождения 0,25М раствором сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), а затем кальцинированием в лабораторной муфельной печи при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин, скорость охлаждения – быстрая (30 мин).

Обе добавки до и после термообработки измельчали до полного прохождения частиц через сито с размером ячеек 80 мкм.

Природный известняк измельчали до полного прохождения частиц через сито с размером ячеек 80 мкм.

После предварительной подготовки были получены две активные минеральные добавки, компоненты в которых смешивались в соотношении термообработанная глина : известняк = 4:1 и термоактивированная глина : известняк = 4:1.

2.2 Активная минеральная добавка на основе промышленного отхода

Промышленный отход – осадок сточных вод (твердое биотопливо) обжигали в лабораторной муфельной печи в течение 60 мин при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость охлаждения – быстрая (30 мин), после чего измельчали до полного прохождения частиц через сито с размером ячеек 80 мкм.

Термообработанный осадок сточных вод перемешивали с тонкоизмельченным известняком в соотношении 2,5:1.

Полученные низкоуглеродного цемента составы (табл. 2.1) испытывали на соответствие требованиям ГОСТ 31108-2020 «ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия».

Таблица 2.1 – Разработанные составы низкоуглеродного цемента

№	Содержание клинкера, %	Вид активной минеральной добавки и ее содержание, %	Содержание известняка, %	Суммарное содержание активной минеральной добавки, %
1	50	Термообработанная глина, 40	10	50
2	50	Термоактивированная глина, 40	10	50
3	65	Термообработанный осадок сточных вод, 25	10	35

3. Методы испытаний

– ГОСТ 30744–2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка»;

– ГОСТ 5382–2019 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа»;

– ГОСТ Р 51795-2019 «Цементы. Методы определения содержания минеральной добавки».

4. Основное используемое оборудование и средства измерений

- Весы лабораторные электронные TE, модели TE6101, заводской номер 25707623, свидетельство о поверке № С-БИО/29-07-2024/358746642 от 29.07.2024;
- Весы лабораторные электронные ED, модели Adventurer Pro, заводской номер 8331110324, свидетельство о поверке № С-БИО/29-07-2024/358746684 от 29.07.2024;
- Прибор Вика, заводской номер 2, сертификат о калибровке №9229/4-11/г-24 от 29.08.2024;
- Гигрометр психрометрический ВИТ-2, заводской номер С308, клеймо о поверке 04.04.2023;
- Гигрометр психрометрический ВИТ-2, заводской номер 9, клеймо о поверке 04.04.2023;
- Вибрационный стол модели 1.0220S (производитель Testing, Германия), заводской №52, аттестат № 000995/12-26-2024 от 25.07.2024;
- Форма для изготовления образцов балочек, заводской номер 1, акт № 1174 от 28.08.2024;
- Форма для изготовления образцов балочек, заводской номер 15, акт № 1175 от 28.08.2024;
- Форма для изготовления образцов балочек, заводской номер 18, акт № 1173 от 28.08.2024;
- Водяная баня модели КА 2000/E.7 (производитель Testing, Германия), заводской № 218, аттестат №001103/10-26-2024 от 15.08.2024;
- Кольца Ле-Шателье, заводские номер 4734, 4740, 4735, 4704, акт № 1176 от 27.08.2024;
- Автоматический лабораторный растворосмеситель модели 1.0205 (производитель Testing, Германия) объемом 5 л., заводской №394, аттестат №0001389/4-26-2024 от 21.08.2024;
- Камера влажного хранения модели 1.0321.01 (производитель Testing, Германия), заводской №016, аттестат №001098/10-26-2024 от 15.08.2024;
- Машина для испытаний на изгиб и сжатие модели 1.0244 (производитель Testing, Германия), заводской номер 003, свидетельство о поверке №С-БИО/29-07-2024/358746604 от 29.07.2024;
- Лабораторный растворосмеситель TESTING 1.0205, заводской номер 394, аттестат № 0001389/4-26-2024 от 21.08.2024, протокол № 45/4-26-24 от 21.08.2024;
- Штангенциркуль ШЦ-II, заводской номер М991321, свидетельство о поверке № С-БИО/05-09-2023/278758061 от 05.09.2023;
- Шкаф сушильный LOIP LF-120/300-GS1, заводской номер 560, аттестат № 001082/10-26-2024 от 15.08.2024, протокол периодической аттестации № 418/10-26-24 от 15.08.2024;

Продолжение Приложения А

– Печь муфельная Nabertherm НТС 03/15 с контроллером, заводской номер 216284, аттестат № 001084/10-26-2024 от 15.08.2024, протокол периодической аттестации № 420/10-26 от 15.08.2024;

5. Условия проведения испытаний

-температура окружающей среды 20 ± 2 °С
-относительная влажность 60-65 %

6. Результаты испытаний:**Состав № 1**

№ п/п	Наименование показателя, ед. изм.	НД на продукцию	Значение показателя по НД	НД на Методы испытаний	Результаты испытаний
1	2	3	4	5	6
Физико-механические показатели					
12.1	Сроки схватывания: - начало схватывания, мин	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не ранее 45	ГОСТ 30744-2001 п.6	135
12.2	Равномерность изменения объема: - расширение в кольце Ле Шателье, мм	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не более 10	ГОСТ 30744-2001 п.7	0,5
12.3	Прочность на сжатие, МПа в возрасте:				
	2 суток	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не менее 20	ГОСТ 30744-2001 п.8	23,3 23,9 23,9 23,3 23,9 23,3 ср. 23,6
	28 суток	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не менее 52,5	ГОСТ 30744-2001 п.8	55,6 56,8 55,2 56,4 55,3 56,1 ср. 55,9
12.4	Прочность на сжатие, МПа после пропаривания	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3.3	Не нормируется	ГОСТ 30744-2001 Изменение № 1 п. 8.2.4а	38,0 41,1 39,2 39,8 39,8 39,8 ср. 39,6
Химические показатели цемента					
12.5	Содержание оксида серы (VI) SO ₃ , мас.%	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.4	Не более 4,0	ГОСТ 5382-2019 п. 14.3	2,64
12.6	Содержание хлорид-иона Cl ⁻ , мас.%	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.4	Не более 0,10	ГОСТ 5382-2019 п. 21.3	0,013
Вещественный состав					
12.7	Содержание и вид минеральной добавки, мас.%	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.1	Пуццолановая добавка 36-55	ГОСТ Р 51795-2019 п.5	Комплексная добавка 50

Состав № 2

№ п/п	Наименование показателя, ед. изм.	НД на продукцию	Значение показателя по НД	НД на Методы испытаний	Результаты испытаний
1	2	3	4	5	6
Физико-механические показатели					
12.1	Сроки схватывания: - начало схватывания, мин	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не ранее 45	ГОСТ 30744-2001 п.6	120
12.2	Равномерность изменения объема: - расширение в кольце Ле Шателье, мм	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не более 10	ГОСТ 30744-2001 п.7	0,6
12.3	Прочность на сжатие, МПа в возрасте:				
	2 суток	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не менее 20	ГОСТ 30744-2001 п.8	24,5 25,5 24,8 25,9 26,1 25,7 ср. 25,4
	28 суток	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не менее 52,5	ГОСТ 30744-2001 п.8	59,8 58,6 59,5 59,2 59,1 59,6 ср. 59,3
12.4	Прочность на сжатие, МПа после пропаривания	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3.3	Не нормируется	ГОСТ 30744-2001 Изменение № 1 п. 8.2.4а	41,1 41,5 41,9 40,8 41,4 40,6 ср. 41,2
Химические показатели цемента					
12.5	Содержание оксида серы (VI) SO ₃ , мас. %	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.4	Не более 4,0	ГОСТ 5382-2019 п. 14.3	2,80
12.6	Содержание хлорид-иона Cl ⁻ , мас. %	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.4	Не более 0,10	ГОСТ 5382-2019 п. 21.3	0,015
Вещественный состав					
12.7	Содержание и вид минеральной добавки, мас. %	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.1	Пуццолановая добавка 36-55	ГОСТ Р 51795-2019 п.5	Комплексная добавка 50

Состав № 3

№ п/п	Наименование показателя, ед. изм.	НД на продукцию	Значение показателя по НД	НД на Методы испытаний	Результаты испытаний
1	2	3	4	5	6
Физико-механические показатели					
12.1	Сроки схватывания: - начало схватывания, мин	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не ранее 45	ГОСТ 30744-2001 п.6	110
12.2	Равномерность изменения объема: - расширение в кольце Ле Шателье, мм	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не более 10	ГОСТ 30744-2001 п.7	0,5
12.3	Прочность на сжатие, МПа в возрасте:				
	2 суток	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не менее 20	ГОСТ 30744-2001 п.8	26,1 25,9 25,8 25,5 26,2 25,7 ср. 25,8
	28 суток	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3	Не менее 52,5	ГОСТ 30744-2001 п.8	61,2 62,5 61,9 62,1 62,4 61,8 ср. 61,9
12.4	Прочность на сжатие, МПа после пропаривания	ГОСТ 31108-2020 п.6.2.3.3	Не нормируется	ГОСТ 30744-2001 Изменение № 1 п. 8.2.4а	45,5 44,9 45,2 45,1 44,8 45,4 ср. 45,2
Химические показатели цемента					
12.5	Содержание оксида серы (VI) SO ₃ , мас.%	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.4	Не более 4,0	ГОСТ 5382-2019 п. 14.3	2,71
12.6	Содержание хлорид-иона Cl ⁻ , мас.%	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.4	Не более 0,10	ГОСТ 5382-2019 п. 21.3	0,018
Вещественный состав					
12.7	Содержание и вид минеральной добавки, мас.%	ГОСТ 31108-2020 п. 6.2.1	21-35	ГОСТ Р 51795-2019 п.5	Комплексная добавка 35

7. Итоги опытно-промышленных испытаний

7.1. При введении в состав цемента различных активных минеральных добавок, таких как термообработанная глина (состав № 1), термоактивированная раствором сульфата алюминия глина (состав № 2) и термообработанный осадок сточных вод (состав № 3) не наблюдалось снижения прочности в возрасте 28 суток твердения;

7.2. Установлено, что прочность всех разработанных композиционных низкоуглеродных составов цемента соответствует классу прочности 52,5Н согласно ГОСТ 31108-2020;

7.3. Физико-механические показатели всех исследуемых составов, такие как начало схватывания, равномерность изменения объема находятся в пределах нормы согласно ГОСТ 31108-2020;

7.4. Химические показатели всех составов находятся в пределах нормы согласно ГОСТ 31108-2020;

7.5. Полученные составы № 1 и № 2 можно отнести к портландцементу типа ЦЕМ IV/B Пуццолановый цемент, содержание добавки во всех составах не превышает 50 % мас., а состав № 3 – к композиционному портландцементу типа ЦЕМ II/B-K, так как содержание добавки не превышает 35 % мас.

По результатам проведенных опытно-промышленных испытаний можно сделать положительные выводы о том, что разработанные активные минеральные добавки в комплексе с природным известняком могут быть использованы в качестве добавки в цемент, не ухудшая его основные строительно-технические свойства.

Рекомендовано выпустить промышленные партии указанных цементов для их последующего внедрения на производстве.

Представители цементного завода в п. Новогуровский:

Инженер-технолог (по помолу цемента)

Находисев Н.П.

И.о. руководителя отдела
контроля качества и лаборатории

Миронова Е.В.



Представители кафедры ХТКиВМ (РХТУ им. Д.И. Менделеева):

д.т.н., профессор

Е.Н. Потапова

/ Потапова Е.Н.

аспирант

Е.А. Смольская

/ Смольская Е.А.