

С.-А.Ю. МУРТАЗАЕВ^{1,2}, М.Ш. САЛАМАНОВА^{1,2}, И.С.-А. МУРТАЗАЕВ¹¹Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия²Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, г. Грозный, Россия

ГЕОПОЛИМЕРЫ НА АЛЮМОСИЛИКАТНОМ СЫРЬЕ

Аннотация. Концепция устойчивого развития мировой экономики в настоящее время направлена на достижение углеродной нейтральности и связано это с глобальным потеплением климата на планете. Согласно статистическим данным просто обжиг одной тонны портландцементного клинкера провоцирует выброс как минимум полтонны углекислого газа. В связи с этим, одним из вариантов решения обозначенных проблем является пересмотр существующих технологий и развитие низкоуглеродных мало – и бесклинкерных вяжущих веществ с использованием отходов промышленности и некондиционного сырья. Модификация системы «алюмосиликатное сырье – щелочной активатор» декагидратом тетрабората натрия и тонкодисперсной добавкой вулканической природы, улучшает свойства цементного теста, структура уплотняется, снижается пористость камня, что в итоге положительно отражается на активности вяжущего. Подготовленные образцы подвергались электронно-дифракционным исследованиям, а также рентгенофазовому анализу зоны (РФА) на дифрактометре ARLX'TRA. Свойства вяжущего и цементного теста исследовались согласно нормативным документам ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема; ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Данные исследований выявили зависимость влияния химического модификатора на структуру и свойства цементного камня. При модификации декагидратной системы тетраборатом натрия в дозировках 0,35 - 0,45% от массы щелочного активатора уплотняется структура, снижается пористость камня, что положительно влияет на активность вяжущего материала. Установлена положительная концепция наполнения вяжущего более дисперсной вулканической добавкой в количестве 10%, содержащей алюмосиликатную фазу. Улучшились свойства цементного теста, потребность в щелочном растворе снизилась на 8-10%, сроки схватывания не существенно, но увеличились на 10-40 минут в зависимости от активного компонента, водопоглощение по массе снизилось на 5%, а прочность возросла на 10-12%. Изучение микроструктуры образцов показало, что основную массу гетерогенных систем составляют объемные агрегаты и сростки, мелкие скопления на их поверхности с выраженной спайностью; особенности микроструктуры свидетельствуют о процессах минералообразования. Поэтому разработка моделей низкоуглеродного строительства позволит внести вклад и открыть эффективный путь к реализации климатической политики за счет рационального использования природных ресурсов, вовлечения в производство промышленных отходов и природоподобных технологий.

Ключевые слова: строительные композиты, низкоуглеродные технологии, щелочная активация, отходы промышленности, жидкое стекло, структура, активность, механоактивация

MURTAZAEV S.Yu.^{1,2}, SALAMANOVA M.Sh.^{1,2*}, MURTAZAYEV I.S.-A.¹¹Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, 100, Kh. Isaev avenue, Grozny, 364051, Russia²Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, 21, Staropromyslovskoe highway, Grozny, 364051, Russia

GEOPOLYMERS BASED ON ALUMINOSILICATE RAW MATERIALS

Abstract. The vision of a sustainable world economy is currently aimed at achieving carbon neutrality and linked to global warming. According to statistics, simply burning one ton of Portland cement clinker causes at least a half a ton of carbon dioxide to be emitted.

Therefore, one of the options to solve the problems identified is to revise existing technologies and develop low-carbon, low-carbon binders using industrial waste and unconditioned raw materials. Modification of the system «aluminosilicate raw material - alkaline activator» with sodium tetrabrydrate and a fine-dispersed additive of volcanic nature, improves the properties of the cement clay, compacts the structure, reduces the porosity of the stone, which in the end positively affects the activity of the binder. The samples prepared were subjected to electron diffraction studies, as well as X-ray phase analysis of the zone (RFA) on the ARLXTRA diffractometer.

The properties of the binder and cement test have been investigated in accordance with the regulatory documents GOST 310.3-76 Cements. Methods for determining normal density, latch times and uniformity of volume change; GOST 310.4-81 Cements. Methods to determine the strength of bending and compression.. The studies revealed a dependence of influence of chemical modifier on structure and properties of cement stone. When modifying the dehydrated system with tetrabran sodium in dosages of 0.35 - 0.45% of the alkali activator mass, the structure is compacted, the porosity of the stone is reduced, which positively affects the activity of the binding material. The positive concept of filling a binder with a more dispersed volcanic additive in a quantity of 10% containing an aluminosilicate phase has been established. The properties of the cement dough improved, the need for alkali solution decreased by 8-10%, the adhesion times did not increase significantly but increased by 10-40 minutes depending on the active component, water absorption in mass decreased by 5% and strength increased by 10-12%. Study of microstructure of samples showed that the main mass of heterogeneous systems are volumetric aggregates and lattices, small clusters on their surfaces with pronounced spiciness; features of microstructure indicate mineralization processes.. Therefore, the development of low-carbon construction models will contribute to and open an effective path for climate policy implementation through the rational use of natural resources, the inclusion in the production of industrial wastes and environmental-like technologies.

Keywords: *construction composites, low carbon technologies, alkaline activation, industrial waste, liquid glass, structure, activity, mechatronic activation*

Введение

Глобальное потепление климата, связанное с выбросами парниковых газов, требует проведения экстренных мер по улучшению экологической обстановки на планете. На фоне природных изменений, концепция устойчивого развития мировой экономики в настоящее время направлена на достижение углеродной нейтральности и реализация ее возможна только на уровне международного сотрудничества и обмена технологиями. Известный факт, что значительный вклад в формирование углеродных выбросов в окружающую среду и атмосферу оказывают такие сектора, как энергетика и строительство. Согласно информации «Европейской цементной организации», просто обжиг одной тонны портландцементного клинкера провоцирует к выбросу как минимум полтонны углекислого газа [1–4].

Поэтому разработка моделей низкоуглеродного строительства позволит внести свою лепту и открыть эффективный путь к реализации климатической политики, за счет рационального использования природного ресурса, вовлечения в производство промышленных отходов и природоподобных технологий. В связи с этим, одним из вариантов решения обозначенных проблем является пересмотр существующих технологий и развитие низкоуглеродных мало – и бесклинкерных вяжущих веществ с использованием отходов промышленности и некондиционного сырья [5, 6].

Сложно назвать это направление новым, анализ исследований зарубежных работ показал, что еще в 1862 году Э. Лангин предложил активировать шлаки черной металлургии щелочным раствором, полученный искусственный камень отличался достаточно высокими техническими и эксплуатационными показателями. Шлакощелочной цемент и бетоны на его основе были конкурентоспособными материалами и широко использовались в строительстве во многих европейских странах и США. Была введена нормативная документация «Европейский стандарт шлакощелочного цемента», нашли полноценное применение миллионы тонн отходов промышленности: гранулированные шлаки, капролактамы, щелочесодовое производство, глинозем, сульфид натрия и др. [7, 8].

Несмотря на положительный зарубежный опыт применения щелочных бетонов, портландцемент вытеснил этот перспективный материал с отечественного строительного

рынка. Но большинство развитых государств, таких как Япония, Великобритания, Нидерланды, Германия, Сингапур, преследующих в приоритете отказ от карбонатной технологии и выбросов CO₂, развивают это направление и получают [9–12] качественную продукцию с уникальными характеристиками: высокая прочность и химическая стойкость, низкая экзотермия, хорошая формуемость, сопротивление хлоридам, регулируемые сроки схватывания, и все это без использования дорогого и энергозатратного клинкера.

Бесклинкерные вяжущие материалы представлены связкой «алюмосиликатная составляющая – щелочной активатор», соединения щелочных металлов в виде растворов, взаимодействуя с твердой фазой алюмосиликатного состава способствуют синтезу водостойких и прочных гидратных щелочных новообразований. Теоретическим обоснованием служит, то что процессы, протекающие в щелочных системах во многом схожи с формированием минералов в земной коре (водные и безводные модификации силикатов и алюмосиликатов кальция, натрия или калия). Природные цеолиты осадочного происхождения (шабазит, анальцит, гарронит, морденит, филлипсит, эпидесмин, гейландит, гармотом, жисмондит, натролит и др.) формировались в коре земли в результате протекания гидротермальных реакций в условиях низких температур и в зависимости от концентрации щелочи менялся вещественный и химический составы минералов.

Для более полного восприятия эффекта щелочной активации металлургических шлаков, оксидный состав которых представлен алюмосиликатами, в таблице 1 представлены зависимости вяжущих композиций от вида щелочного затворителя, содержание сухого вещества Na₂O в диапазоне 3–5 % [13].

Таблица 1 – Активность вяжущей связки «шлак – щелочной раствор» в зависимости от вида затворителя, МПа [7]

Вид затворителя											
H ₂ O	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ NO ₂	NaF	Na ₂ S	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ O·2SiO ₂	4Na ₂ O·SiO ₂	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·8SiO ₂	Na ₂ O·Al ₂ O ₃
7.5	80	80	55	85	60	130	160	23	10	6.5	67

Объяснение этому высокие растворимость и степень диссоциации щелочных силикатов и алюминатов в водных растворах, в противовес которым щелочные алюмосиликатные соединения отличаются слабой щелочной реакцией. Следовательно, щелочные соединения подобно щелочноземельным проявляют способности гидратационного твердения.

В зависимости от вещественного состава щелочного затворителя можно получать бетон различных классов от В7,5 до В140, высокую прочность можно достичь, активируя щелочными силикатами – метасиликатом и дисиликатом натрия, во всех случаях полученный бетонный камень отличался повышенной коррозионной стойкостью, меньшими экзотермией и контракцией, процессы схватывания и твердения происходили даже при отрицательных температурах [14–16].

Промышленный опыт шлакощелочных и геополимерных бетонов достаточно велик, но механизм процессов формирования структуры до сих пор изучается [17–20], отходы металлургии являются побочным продуктом состав и свойства которых не стабильны, к тому же для многих регионов страны они являются дефицитным и экономически не выгодным из-за логистики сырьем. Для развития бесклинкерного направления необходимо придерживаться

концепции «геополимеров» [10], основанной на щелочном контакте мономерных Si–O–Si и Al–O–Si групп входящих в состав горных пород или техногенных отходов с аморфным или полукристаллическим строением, в результате чего происходит диспергация алюмосиликатных цепочек с последующим преобразованием в малоустойчивые коллоидные структуры с дальнейшим синтезом сложных уплотненных веществ.

Процесс формирования структуры геополимеров можно охарактеризовать следующей упрощенной моделью:

1. Диспергация групп Si–O–Si и Al–O–Si в высококонцентрированном щелочном растворе и образование коллоидной дисперсной системы.
2. Увеличение концентрации дисперсной коллоидной системы.
3. Уплотнение структуры в существующем объеме, вследствие аутогенной усадки, тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ замыкаются в цепи и кольца с образованием трехмерных алюмосиликатных структур $M \cdot [-(\text{Si}-\text{O})_z-\text{Al}-\text{O}-]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$.

Продуктами гидратации геополимерного вяжущего являются гидросиликаты кальция $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, гидроалюмосиликаты кальция и натрия $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, гидроалюмосиликаты натрия $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (цеолиты) переменного состава [5, 9].

В связи с этим в работе была поставлена цель – разработка рецептов и исследование свойств геополимерного вяжущего с использованием техногенного и природного сырья, активированного щелочным раствором. Научная новизна исследований заключается в развитии теоретических основ получения геополимерных вяжущих, установлено, что щелочная активация природного и вторичного сырья алюмосиликатного происхождения приводит к синтезу гидроалюмосиликатной цеолитовой фазы переменного состава, способствующей созданию бетонных и растворных композитов с улучшенными физико-механическими и технико-экономическими показателями. Проведенные исследования и результаты работы позволят расширить сырьевую базу и номенклатуру цементной продукции, заполнив тем самым, пробелы в секторе развития ресурсосберегающего бесклинкерного направления.

Метод

Для исследования возможности получения щелочного геополимерного вяжущего в качестве составляющих связки использовали природное и техногенное сырье с наличием алюмосиликатной фазы. Опока горная порода осадочного происхождения исследовалась в термоактивированном состоянии, так как после обжига она проявляла высокую реакционную способность. В естественном виде даже после механоактивации при затворении щелочным раствором схватывания системы не наблюдалось. Опока в порошкообразном виде обжигалась в муфельной печи в течение 4 часов, максимальная температура нагрева 700 °С. Проба опоки после теплового воздействия исследовалась с помощью дисперсионно–энергетического спектрометра (ДЭС) растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i с интегрированной системой микроанализа Genesis Apex 2 EDS от EDAX. Обработка полученных спектров осуществлялась программным ресурсом EDAX TEAM, на рисунках 1–3 представлены результаты микроанализов. Изучение микроструктуры частиц термоактивированной опоки показало, что частицам материала свойственна неоднородность, присутствуют агрегаты и мелкие скопления с явно выраженной закрытой пористостью (рисунок 1). Спектры EDX фаз основной массы опоки термообработанной при температуре 700 °С подтвердили преобладание оксидов кальция и кремния, а также установлено присутствие алюминатов и щелочных оксидов в составе материала (рисунок 2).

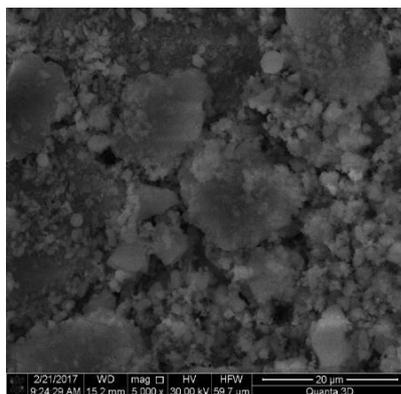


Рисунок 1 – Микрофотография зерен опоки (700 °С) увел. 5000 крат

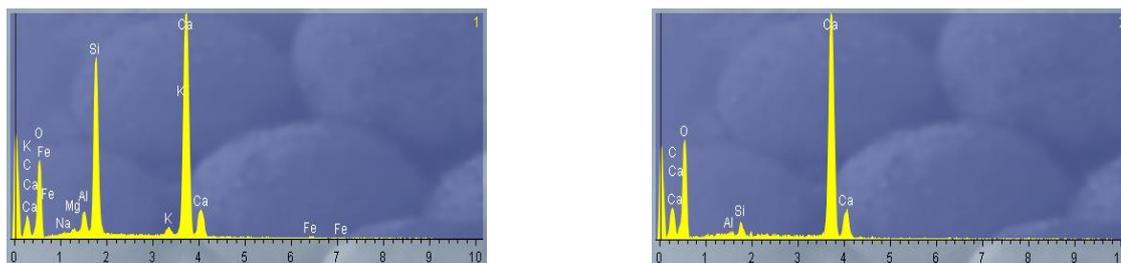


Рисунок 2 – Спектры EDX фаз основной массы опоки (700 °С)

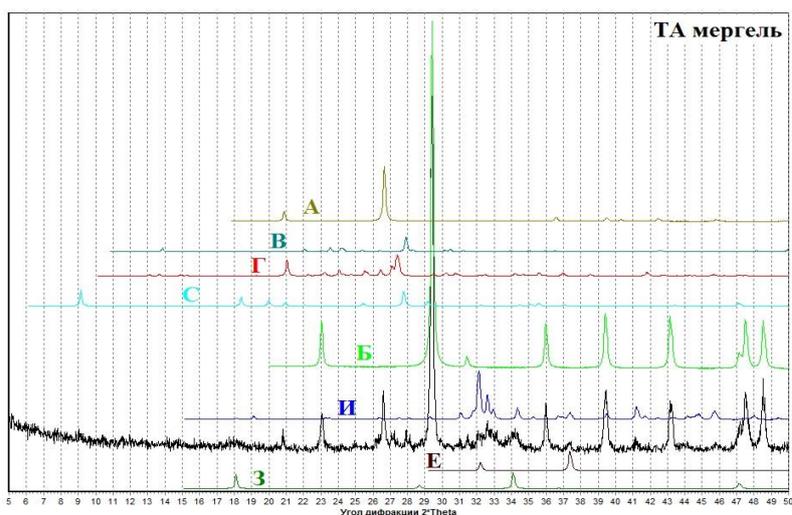


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца опоки 700 °С: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, С – паргонит, З – портландит, Е – оксид кальция, И – ларнит, Г – микроклин/ортотлаз

Результаты рентгенофазового качественного анализа свидетельствуют о присутствии в пробе термообработанной опоки фаз кальцита, кварца, плагиоклаза, слюды–гидрослюды. Наблюдается наличие рефлексов силикатов кальция, типа ларнита и портландита (рисунок 3).

После термоактивации опока измельчалась дополнительно в роликовой лабораторной мельнице в течение 10 минут, удельная поверхность определялась на приборе ПСХ-12 и составила $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Вторым ключевым компонентом щелочной вяжущей связки исследовали отходы цементной промышленности в виде аспирационной и клинкерной пыли, которые тоннами образуются после одного цикла обжига клинкера и извлекаются из пылесадительной системы клинкерообжигательной печи. Существенным достоинством пыли является отсутствие необходимости в механоактивации и возможность использования ее в естественном виде. Клинкерная пыль используется повторно в технологическом переделе – помол клинкера, и в исследованиях ее применяли в небольшом количестве (5 %). Аспирационная пыль полностью

выводится из производства и должного применения не нашла, поэтому утилизация этого полноценного для предлагаемых целей техногенного продукта.

Аспирационная пыль имеет следующие показатели: истинная плотность $2,58 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность $1,13 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность $280 \text{ м}^2/\text{кг}$. Клинкерная пыль характеризуется следующими показателями: истинная плотность $3,12 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность $1,24 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность $220 \text{ м}^2/\text{кг}$. Энергодисперсионный анализ исследуемых порошков, подтверждает наличие алюмосиликатной фазы и схожесть с заданными характеристиками клинкера (рисунок 4 а, б); микрофотографии сделанные на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i (рисунок 5 а, б).

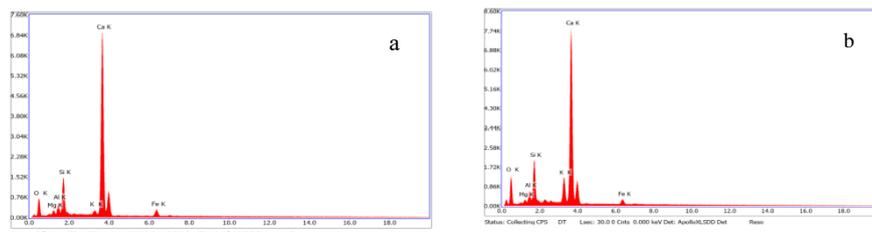


Рисунок 4 – Спектры EDX фаз основной массы клинкерной (а), аспирационной (б) пыли

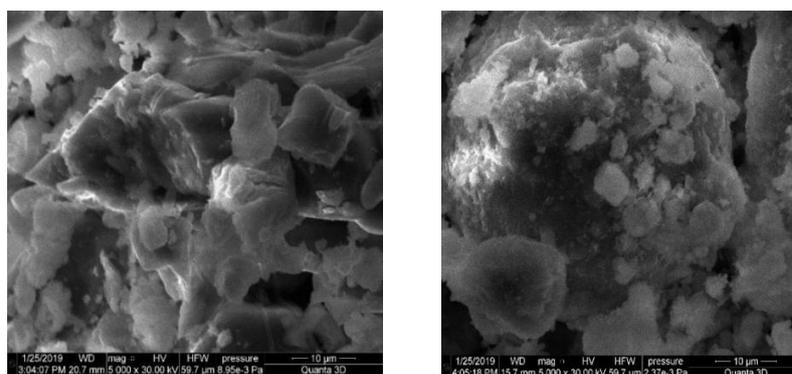


Рисунок 5 – Микрофотографии зерен клинкерной (а) и аспирационной пыли (б), увел. 5000 крат

Изучение микроструктуры частиц цементной пыли показало, что основная масса неоднородных систем пыли состоит из объемных агрегатов и сростков, мелких скоплений на их поверхности с явно выраженной спайностью, особенности микроструктуры, свидетельствуют о процессах минералообразования (рисунок 5).

Механо – и термоактивированная опока, аспирационная и клинкерная пыль при затворении водой проявляют слабую гидравлическую активность. Цветовая гамма исследуемых порошков дает нам поверхностно понять о степени кристалличности материала (рисунок 6). Но реакционная активность резко увеличивается при щелочной активации этих порошков, тем более в присутствии кремнефтористого натрия (6 %) от массы Na_2SiO_3 . В качестве щелочного активатора – затворителя в исследованиях использовался водный раствор метасиликата натрия от российского производителя ООО «Тантал 4» (силикатный модуль 2,8 и плотность 1420 кг/м^3).



Рисунок 6 – Фотографии
реакционноспособных
минеральных порошков:
а) термоактивированная опока;
б) аспирационная пыль;
в) клинкерная пыль

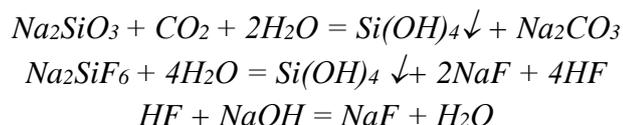
Результаты и обсуждение

Для определения оптимальной рецептуры геополимерного вяжущего на первом этапе исследовались системы «реакционный порошок – затворитель», в таблице 2 приводятся результаты эксперимента.

Таблица 2 – Свойства геополимерных композиций «реакционный порошок – затворитель»

№	Показатели качества	Опока 700 °С		Клинкер. пыль		Аспирац. пыль	
		вид затворителя					
		Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ SiF ₆	H ₂ O	Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ SiF ₆	H ₂ O	Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ SiF ₆	H ₂ O
1	Нормальная густота щелочного цементного теста (НГЦТ), %	56,5	40,0	50,0	30,0	70,0	42,0
2	Сроки схватывания, начало/ конец, час–мин.	<u>00–26</u> 00–32	<u>01–37</u> 06–29	<u>00–40</u> 01–20	<u>00–54</u> 01–56	<u>00–24</u> 00–36	<u>06–08</u> 07–16
3	Активность, сут., МПа	32,1	9,2	24,0	6,3	32,6	5,3

Анализ полученных данных дает возможность судить о поведении щелочных систем в состоянии цементного теста и камня после затвердения. Обязательно следует отметить, образование плотной корочки на поверхности образца в ходе определения нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста. Это связано с процессами карбонизации в системе:



Все образцы независимо от типа затворителя отличаются высоким потреблением жидкой фазы, и это можно объяснить высокой адсорбционной способностью термообработанных порошков, ведь они являются продуктами теплового воздействия, и в

частности, аспирационная пыль собирается в зоне подогрева и дегидратации печи при температуре 400–500 °С, что сравнительно меньше чем у клинкерной пыли и опоки 700 °С. Установлено повышение показателя НГЦТ, и короткие сроки схватывания, начало 24 минуты, конец 36 минут. Активность вяжущих связей соответствует марки цемента М300. Для проведения каких-то экстренных ремонтных работ это свойство желательно, но в традиционной технологии бетона необходимо достаточно времени для качественного формирования бетонной и железобетонной продукции.

Поэтому после предварительной оценки качеств щелочных вяжущих связей была поставлена цель улучшить показатели, как щелочного цементного теста, так и камня в целом. Клинкерная пыль, как говорилось ранее, подлежит возврату в технологический цикл и после сбора из пылесадительной камеры отличается низкой удельной поверхностью 180–210 м²/кг. При проектировании рецептур вяжущего этот материал использовался в качестве добавки-катализатора в количестве 5 %, также во всех составах вводили кремнефтористый натрий Na₂SiF₆, дозировка составила 6 % от массы жидкого стекла и была наиболее выгодной. Для регулирования сроков схватывания, повышения алюмосиликатной составляющей в составе вяжущего и в надежде улучшить свойства цементного теста, использовали вулканический туф и некондиционные тонкие барханные пески. Перед введением в связку, эти горные породы подвергали тонкому измельчению в лабораторной роликовой мельнице в течение 20 минут, для активации поверхности и раскрытия скрытых центров кристаллизации. В ходе экспериментальных исследований была выявлена оптимальная степень наполнения вяжущей связки добавкой, что составило 10 %. Результаты моделирования вяжущих связей «реакционный порошок – минеральный порошок – Na₂SiO₃», удельная поверхность порошков наполнителей, свойства щелочного теста, кинетика набора прочности приводятся в таблице 3. Полученные данные подтверждают положительную концепцию наполнения вяжущей связки более дисперсной добавкой, содержащей алюмосиликатную фазу.

Таблица 3 – Рецептуры и свойства геополимерных вяжущих материалов

№ состава	Минеральный порошок	S _{уд} , м ² /кг	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час–мин	Прочность на сжатие, МПа			
					7сут.	28сут.	60 сут.	ТВО+27сут
аспирационная (85%) + клинкер. пыль (5%)+ мин. порошок (10%) + Na ₂ SiO ₃								
1	Барханный песок	480	61,2	<u>00–45</u> 01–35	19,8	28,4	28,9	31,5
2	Вулканический туф	476	62,0	<u>00–32</u> 01–21	22,8	32,6	37,8	39,3
опока 700 °С (85%) + клинкер. пыль (5%) + мин. порошок (10%) + Na ₂ SiO ₃								
3	Барханный песок	480	50,1	<u>00–56</u> 01–50	18,6	28,0	30,5	32,1
4	Вулканический туф	476	50,4	<u>00–33</u> 01–35	22,4	32,1	36,2	40,0

Свойства цементного теста улучшились, НГЦТ уменьшилось на 8–10 %, сроки схватывания не значительно, но увеличились на 10–40 минут в зависимости от активной составляющей. Введение порошков в количестве 10 % способствовало созданию более плотной и непроницаемой структуры, водопоглощение по массе уменьшилось на 5 %. Набор прочности образцов исследовался на более длительные сроки, влияние тепловлажностной обработки благоприятно отразилось на свойствах камня, прочность увеличилась на 10–12 %. Следует отметить, что минеральный порошок из вулканической добавки в сравнении с

барханными песками способствовал набору более высокой прочности камня, числовой показатель активности повышался на 10–13 %. Объяснение этому природа вулканических пород (продукт естественной тепловой обработки) и наличие в минеральном составе аморфной субстанции, что доказано ранее проведенными исследованиями [4, 6].

Проблема с ранними сроками схватывания не разрешилась за счет введения в вяжущую композицию добавки – наполнителя в количестве 10 % по массе, поэтому пришлось прибегнуть к способам химической модификации связки. Для проведения сравнительного анализа исследовались разные по составу добавки. Замедлитель схватывания декагидрат тетрабората натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – слабая соль борной кислоты и сульфаниловая кислота $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ – водонерастворимая внутренняя соль, в которой аминогруппа нейтрализована остатком сульфокислоты. Дозировка модификаторов определялась экспериментальным путем, обе добавки в нужном количестве смешивались с водным раствором метасиликата натрия, результаты испытаний представлены на рисунке 7 а, б. Результаты исследований показали, что сульфаниловая кислота и бура при соответствующих дозировках хорошо справились с поставленной задачей. Но если сопоставить данные можно отметить, что декагидрат тетрабората натрия значительно эффективней сульфаниловой кислоты, даже при меньших дозировках сроки схватывания увеличились на 2–3 часа.

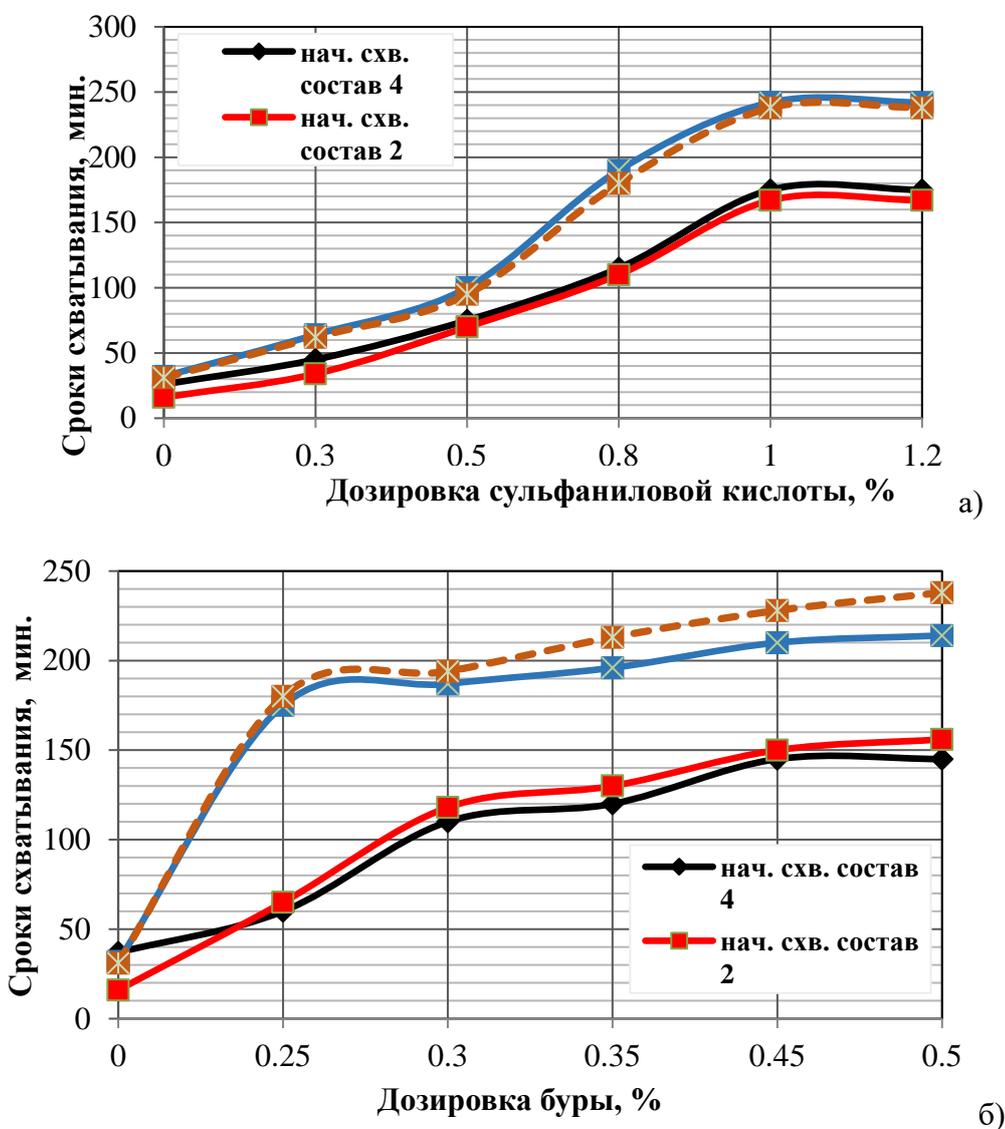


Рисунок 7 – Влияние добавок на сроки схватывания

Оптимальная дозировка сульфаниловой кислоты составила 1 %, декагидрат тетрабората натрия 0,45 % от массы щелочного активатора. При приготовлении партий

щелочного цементного теста было отмечено снижение потребности в щелочном растворе примерно на 35–46 %, отношение щелочной раствор к реакционной составляющей (ЩР/РК) изменялось в зависимости от состава вяжущей связки. В вяжущих композициях «аспирационная пыль (85%) + клинкерная пыль (5%) + вулканический туф 10% + бура» отношение ЩР/РК составило 0,64; «аспирационная пыль (85%) + клинкерная пыль (5%) + вулканический туф 10% + сульфаниловая кислота» – 0,71; «опока 700°C (85%) + клинкер. пыль (5%) + вулканический туф 10% + бура» отношение ЩР/РК составило 0,61; «опока 700°C (85%) + клинкерная пыль (5%) + вулканический туф 10% + сульфаниловая кислота» – 0,67. Образцы после распалубки в течение недели помещались на 3 часа в сушильный шкаф при температуре 65 – 70 °С. В указанные промежутки времени проводились испытания образцов вяжущего материала, в таблице 4 представлены результаты.

Данные исследований выявили зависимости влияния химического модификатора на структуру и свойства цементного камня. Модифицируя систему декагидрат тетраборатом натрия в дозировках 0,35 – 0,45 % от массы щелочного активатора, происходит уплотнение структуры, пористость камня снижается, что положительно отражается на активности вяжущего материала. Активность вяжущего «аспирационная пыль (85%) + клинкерная пыль (5%) + минеральный порошок 10% + Na₂SiO₃ + бура» – 38,9 МПа и соответствует марке цемента М400, с течением времени прочность увеличивается на 14–15 %. Результаты исследований образцов вяжущего «реакционный порошок (85%) + клинкерная пыль (5%) + минеральный порошок 10% + Na₂SiO₃ + сульфаниловая кислота» во всех случаях уступают по прочности примерно на 46–50 % образцам с использованием буры.

Обосновать этот факт можно природой сульфаниловой кислоты, ведь процессы гидратации и геопретобразований протекают только при наличии щелочной среды, а вводя в систему определенное количество сульфокислоты, происходит нейтрализация и снижение pH внутреннего фона. Концентрация дисперсной коллоидной системы уменьшается, что затрудняет диспергацию групп –Si–O–Si– и Al–O–Si– и процесс образования трехмерных алюмосиликатных структур $M \cdot [-(Si-O)_z-Al-O-]_n \cdot wH_2O$ замедляется и вовсе не будет происходить. Следует отметить, что полученные зависимости и результаты не противоречат известным литературным источникам [3, 7–11].

Таблица 4 – Свойства модифицированных геополимерных вяжущих материалов

№ состава	Минеральный порошок	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, %	C ₆ H ₇ NO ₃ S, %	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа		
						7сут.	28сут.	60 сут.
аспирац. пыль (85%) + клинкер. пыль (5%) + мин. порошок 10% + Na ₂ SiO ₃ + добавка								
1	Вулканический туф S _{уд} =476 м ² /кг	0,45	–	2162	4,1	27,3	38,9	45,0
2		0,35	–	2151	4,3	25,4	36,5	43,8
3		–	0,8	2130	4,9	15,8	20,7	21,4
4		–	1	2119	4,8	14,6	18,9	20,1
опока 700 °С (85%) + клинкер. пыль (5%) + мин. порошок 10% + Na ₂ SiO ₃ + добавка								
5	Вулканический туф S _{уд} =476 м ² /кг	0,45	–	2135	4,4	24,9	36,1	42,1
6		0,35	–	2140	4,6	22,7	33,5	41,9
7		–	0,8	2120	5,1	11,6	17,0	18,3
8		–	1	2114	5,0	10,8	15,3	16,1

Заключение

1. Щелочное затворение минеральных порошков алюмосиликатной природы схожи по механизму протекания реакций взаимодействия и твердения с природоподобным минералообразованием. Развитие предлагаемой модели геополимерного вяжущего позволит начать переход к новым экологически безопасным технологиям.

2. Исследование микроструктуры образцов показало, что основная масса гетерогенных систем состоит из объемных агрегатов и сростков, небольших скоплений на их поверхности с выраженной спайностью; особенности микроструктуры указывают на процессы минералообразования.

3. Данные исследований выявили зависимость влияния химического модификатора на структуру и свойства цементного камня. Модифицируя декагидратную систему тетраборатом натрия в дозировках 0,35 - 0,45 % от массы щелочного активатора, происходит уплотнение структуры, уменьшение пористости камня, что положительно влияет на активность вяжущего материала.

4. Установлена положительная концепция наполнения вяжущего более дисперсной вулканической добавкой в количестве 10%, содержащей алюмосиликатную фазу. Улучшились свойства цементного теста, потребность в щелочном растворе снизилась на 8–10 %, время схватывания было незначительным, но увеличилось на 10–40 минут в зависимости от активного компонента, водопоглощение по массе снизилось на 5 %, а прочность увеличилась на 10–12 %.

Таким образом, приведенные в работе результаты исследований позволяют оценить эффективность геополимерного направления, особо ценно, то что предлагаются возможные пути утилизации отходов цементного производства, ведь тонкодисперсная аспирационная пыль вывозится на близлежащие сельскохозяйственные угодья, засоряет природу, водоемы и все живое. Переход к геополимерам на основе алюмосиликатного щелочеактивированного сырья позволит отказаться от высокотемпературного обжига портландцементного клинкера, приведет к экономии дорогого энергоресурса и природного потенциала, к тому же известен факт негативного влияния карбонатной технологии на окружающую атмосферу и изменение климата на планете.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-69-00043, <https://rscf.ru/project/24-69-00043/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы // Приволжский научный журнал. 2018. №2 (Т.46). С. 65 –70.
2. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsayev M.Sh., Bisultanov R.G Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging (Мелкозернистые бетоны на основе вяжущих щелочной активации) Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. P.500-503.
3. Bataev D.K-S., S- A. Yu. Murtazayev, Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali-Activated Clinker-Free Binders (Использование цементной пыли в производстве бесклинкерных вяжущих щелочной активации) / Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. P.457-460.
4. Nematollahi B., Sanjayan J. Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers [Elec-tronic resource] // Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. 2014. Vol. 7. №7. Pp.1278-1282. <http://www.maxwellsci.com/print/rjaset/v7-1278-1282.pdf>.
5. Hardjito D., Wallah S.E, Sumajouw D.M.J, Rangan B.V. Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition / In: Seventh CANMET/ACI international conference on recent advances in concrete technology, Las Vegas, USA; 2002.
6. Alonso S., Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio // Materials Letters. 2001. №47(1-2). Pp.55-62.
7. Солдатов А.А., Сариев И.В., Жаров М.А., Абдураимова М.А. Строительные материалы на основе жидкого стекла // В сборнике: Актуальные проблемы строительства, транспорта, машиностроения и

техносферной безопасности Материалы IV-й ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета. Н.И. Стоянов (ответственный редактор). 2016. С. 192-195.

8. Kozhukhova N.I., Chizhov R.V., Zhernovsky I.V., Strokov V.V. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. Type of alkali activating agent // *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. Vol. 8(3). Pp. 15338–15348.

9. Саламанова М.Ш., Муртазаев С.-А.Ю. Цементы щелочной активации: возможность снижения энергоемкости получения строительных композитов // *Строительные материалы*. 2019. № 7. С.32-41.

10. Obata A., Kasuga T., Jones J.R. Hydroxyapatite Coatings Incorporating Silicon Ion Releasing System on Titanium Prepared Using Water Glass and Vaterite // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94. Iss.7. P. 2074-2079.

11. Reinik J., Heinmaa I., Mikkola J.P., Kirso U. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 669-676.

12. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Сидоренко Ю.А. Шлакощелочные вяжущие нового поколения // *Цемент*. 1991. №11-12. С. 4-8.

13. Kmita A., Hutera B. The influence of physical and chemical parameters of modified water glass on the strength of loose self-setting sands with water-glass // *Metallurgy and foundry engineering*. 2012. Vol. 38. No.1. P. 67-71.

14. Рахимова Н.Р., Рахимов Р.З. Влияние дисперсности и гранулометрического состава молотых шлаков на свойства шлакощелочных вяжущих // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2008. Вып. 11. С. 16-18.

15. Удодов С.А., Черных В.Ф., Черный Д.В. Применение пористого заполнителя в отделочных составах для ячеистого бетона // *Сухие строительные смеси*. 2008. № 3. С. 70.

16. Murtazayev S.-A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsaeв M.Sh., Bisultanov R.G Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging (Мелкозернистые бетоны на основе вяжущих щелочной активации) Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. P.500-503.

17. Nesvetayev G., Koryanova Y., Zhilnikova T On effect of superplasticizers and mineral additives on shrinkage of hardened cement paste and concrete //В сборнике: MATEC Web of Conferences 27. Сер. "27th R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (27RSP), TFoCE 2018" 2018. С. 04018.

18. Stelmakh S.A., Nazhуev M.P., Shcherban E.M., Yanovskaya A.V., Cherpakov A.V. Selection of the composition for centrifuged concrete, types of centrifuges and compaction modes of concrete mixtures // *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2018) Abstracts & Schedule*. Edited by Yun-Hae Kim, I.A. Parinov, S.-H. Chang. 2018. С. 337.

19. Shuisky A., Stelmakh S., Shcherban E., Torlina E. Recipe-technological aspects of improving the properties of non-autoclaved aerated concrete // MATEC Web of Conferences Сер. "International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, ICMТMTE 2017" 2017. С. 05011.

20. Солдатов А.А., Сариев И.В., Жаров М.А., Абдураимова М.А. Строительные материалы на основе жидкого стекла // В сборнике: Актуальные проблемы строительства, транспорта, машиностроения и техносферной безопасности Материалы IV-й ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета. Н.И. Стоянов (ответственный редактор). 2016. С. 192-195.

21. Афонина М.И., Иванов С.В. Опыт и перспективы использования покрытий-заменителей снега в зимних рекреационных и спортивных комплексах // *Экономика строительства и природопользования*. 2016. № 1. С. 66-72.

REFERENCES

1. Murtazayev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh. Perspektivy ispolzovaniya termoaktivirovannogo syrya alyumosilikatnoy prirody [Prospects for the Use of Thermally Activated Aluminosilicate Raw Materials]. *Privolzhskiy Nauchny Zhurnal* [Volga Scientific Journal]. 2018. Vol. 46. No. 2. Pp. 65–70. (rus).

2. Murtazayev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh., Mintsaeв M.Sh., Bisultanov R.G. Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging [Melkozernistye betony na osnove vyazhushchikh shchelochnoy aktivatsii]. *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). 2019. Vol. 1. Pp. 500–503.

3. Bataev D.K.-S., Murtazayev S.-A. Yu., Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali-Activated Clinker-Free Binders [Ispolzovaniye tsementnoy pyli v proizvodstve besklinternykh vyazhushchikh shchelochnoy aktivatsii]. *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). 2019. Vol. 1. Pp. 457–460.

4. Nematollahi B., Sanjayan J. Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*. 2014. Vol. 7. No. 7. Pp. 1278–1282. URL: <http://www.maxwellsci.com/print/rjaset/v7-1278-1282.pdf>.
5. Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw D.M.J., Rangan B.V. Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash Source Material: Effect of Mixture Composition. *Proceedings of the Seventh CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*. Las Vegas, USA, 2002.
6. Alonso S., Palomo A. Alkaline Activation of Metakaolin and Calcium Hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids Ratio. *Materials Letters*. 2001. Vol. 47. No. 1–2. Pp. 55–62.
7. Soldatov A.A., Sariev I.V., Zharov M.A., Abduraimova M.A. Stroitelnyye materialy na osnove zhidkogo stekla [Building Materials Based on Liquid Glass]. *Aktualnyye problemy stroitelstva, transporta, mashinostroyeniya i tekhnosfernoy bezopasnosti* [Actual Problems of Construction, Transport, Engineering and Technosphere Safety]. 2016. Pp. 192–195. (rus).
8. Kozhukhova N.I., Chizhov R.V., Zhernovsky I.V., Strokova V.V. Structure Formation of Geopolymer Perlite Binder vs. Type of Alkali Activating Agent. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. Vol. 8. No. 3. Pp. 15338–15348.
9. Salamanova M.Sh., Murtazaev S.-A.Yu. Tsementy shchelochnoy aktivatsii: vozmozhnost snizheniya energoemkosti polucheniya stroitelnykh kompozitov [Cements of Alkaline Activation: Possibility of Reducing the Energy Intensity of Obtaining Building Composites]. *Stroitelnyye Materialy* [Building Materials]. 2019. No. 7. Pp. 32–41. (rus).
10. Obata A., Kasuga T., Jones J.R. Hydroxyapatite Coatings Incorporating Silicon Ion Releasing System on Titanium Prepared Using Water Glass and Vaterite. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94. No. 7. Pp. 2074–2079.
11. Reinik J., Heinmaa I., Mikkola J.P., Kirso U. Hydrothermal Alkaline Treatment of Oil Shale Ash for Synthesis of Tobermorites. *Fuel*. 2007. Vol. 86. Pp. 669–676.
12. Krivenko P.V., Skurchinskaya Zh.V., Sidorenko Yu.A. Shlakoshchelochnyye vyazhushchiye novogo pokoleniya [Slag-Alkaline Binders of a New Generation]. *Tsement* [Cement]. 1991. No. 11–12. Pp. 4–8. (rus).
13. Kmita A., Hutera B. The Influence of Physical and Chemical Parameters of Modified Water Glass on the Strength of Loose Self-Setting Sands with Water-Glass. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 2012. Vol. 38. No. 1. Pp. 67–71.
14. Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z. Vliyaniye dispersnosti i granulometricheskogo sostava molotnykh shlakov na svoystva shlakoshchelochnykh vyazhushchikh [Effect of Dispersion and Particle Size Distribution of Ground Slags on the Properties of Slag-Alkaline Binders]. *Stroitelnyye Materialy, Oborudovaniye, Tekhnologii XXI Veka* [Building Materials, Equipment, Technologies of the XXI Century]. 2008. No. 11. Pp. 16–18. (rus).
15. Udodov S.A., Chernykh V.F., Chernyy D.V. Primeneniye poristogo zapolnitelya v otdelochnykh sostavakh dlya yacheistogo betona [Use of Porous Aggregate in Finishing Compositions for Aerated Concrete]. *Sukhiye Stroitelnyye Smesi* [Dry Building Mixtures]. 2008. No. 3. Pp. 70. (rus).
16. Murtazayev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh., Mintsayev M.Sh., Bisultanov R.G. Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging [Melkozernistye betony na osnove vyazhushchikh shchelochnoy aktivatsii]. *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). 2019. Vol. 1. Pp. 500–503.
17. Nesvetaev G., Koryanova Y., Zhilnikova T. On Effect of Superplasticizers and Mineral Additives on Shrinkage of Hardened Cement Paste and Concrete. *MATEC Web of Conferences*. 2018. Vol. 27. Art. 04018. DOI: [10.1051/mateconf/201827004018].
18. Stelmakh S.A., Nazhnev M.P., Shcherban E.M., Yanovskaya A.V., Cherpakov A.V. Selection of the Composition for Centrifuged Concrete, Types of Centrifuges and Compaction Modes of Concrete Mixtures. *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2018)*. 2018. Pp. 337.
19. Shuisky A., Stelmakh S., Shcherban E., Torlina E. Recipe-Technological Aspects of Improving the Properties of Non-Autoclaved Aerated Concrete. *MATEC Web of Conferences*. 2017. Art. 05011. DOI: [10.1051/mateconf/201712905011].
20. Soldatov A.A., Sariev I.V., Zharov M.A., Abduraimova M.A. Stroitelnyye materialy na osnove zhidkogo stekla [Building Materials Based on Liquid Glass]. *Aktualnyye problemy stroitelstva, transporta, mashinostroyeniya i tekhnosfernoy bezopasnosti* [Actual Problems of Construction, Transport, Engineering and Technosphere Safety]. 2016. Pp. 192–195. (rus).
21. Afonina M.I., Ivanov S.V. Opyt i perspektiva ispolzovaniya pokrytiy-zameniteley snega v zimnikh rekreatsionnykh i sportivnykh kompleksakh [Experience and Prospects of Using Snow Substitute Coatings in Winter Recreational and Sports Complexes]. *Ekonomika Stroitelstva i Prirodopolzovaniya* [Economics of Construction and Environmental Management]. 2016. No. 1. Pp. 66–72. (rus).

Информация об авторах:

Муртазаев Сайд-Альви Юсупович

ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова», г. Грозный, Россия,
Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, г. Грозный, Россия,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительного производства.
E-mail: s.murtazaev@mail.ru

Саламанова Мадина Шахидовна

ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова», г. Грозный, Россия,
Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, г. Грозный, Россия,
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии строительного производства.
E-mail: madina_salamanova@mail.ru

Муртазаев Имран Сайд-Альвинович

ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова», г. Грозный, Россия,
Старший преподаватель кафедры технологии строительного производства.
E-mail: pirlo.21.milan@mail.ru

Information about authors:

Murtazaev S-A. Yu.

Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, Grozny, Russia,
Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny, Russia,
doctor of technical sciences, professor, Head of the Department of Technology of Construction Production.
E-mail: s.murtazaev@mail.ru

Salamanova M. Sh.

Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, Grozny, Russia,
Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny, Russia,
doctor of technical sciences, associate professor, professor of the department of technology of building production.
E-mail: madina_salamanova@mail.ru

Murtazaev I. S-A.

Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, Grozny, Russia,
Senior lecturer of the department of construction production technology.
E-mail: pirlo.21.milan@mail.ru