

**ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНО-КОНДЕНСАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ В  
ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ****FEATURES PIN-CONDENSING HARDENING IN THE PRODUCTION OF  
COMPOSITE MATERIALS FROM LOCAL RAW MATERIALS**

*Макалада чаптагычтардын байланыш-коюулануу катуулануу өзгөчөлүктөрү, дисперстик системанын таши сымал абалга өтүү кубулушу катары каралган. Курулуштук композициялык материалдарды өндүрүү үчүн жеткиликтүү жана натыйжалуу курам болуучу табигый, ошондой эле, жасалма тектүү силикат жана алюмосиликат заттарынын тобу (отун-энергетика өнөр -жай калдыктары; таши иштетүү калдыктары) каралган.*

**Ачык сөздөр:** өндүрүштүн байланышуу-коюулануу технологиясы, чаптагычтар, отун энергетикасы, курулуштун композициялык материалдары, геоплимердик чаптагычтар.

*В статье рассматриваются особенности контактно-конденсационного твердения вяжущих как явление перехода дисперсной системы в камнеподобное состояние. Рассмотрена группа силикатных и алюмосиликатных веществ как природного, так и искусственного происхождения (отходы топливно-энергетической промышленности; отходы от разработок камня), которая является эффективными и доступными компонентами для производства строительных композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** контактно-конденсационная технология производства, вяжущие, топливная энергетика, строительные композиционные материалы, геоплимерные вяжущие.

*In the article the features of the contact-condensation hardening of astringents are examined as the phenomenon of transition of the dispersible system in to stone-like state. The group of silicate and silica-alumina substances of both natural and artificial origin (wastes of fuel and energy industry; wastes from stone working) which is considered to be effective and accessible component for the production of constructional composition materials.*

**Keywords:** contact-condensing technology production, knitting, fuel energy, construction composite materials, geopolymer binders.

Экономические преобразования, продолжающиеся в Кыргызской Республике, вызвали широкое поступление на местный рынок импортных технологий и готовых материалов и соответственно снижение потребности в строительных материалах традиционного ассортимента и на фоне продолжающегося роста затрат на энергоносители, природные ресурсы, транспортные услуги перед производителями строительных материалов стоят задачи поиска новых экономически выгодных технологических решений.

Одной из наиболее актуальных проблем промышленности строительной индустрии Республики является получение эффективных композиционных материалов на основе дешевого, доступного, часто невостребованного местного сырья, к которому можно отнести как природные ресурсы, так и отходы производства.

Среди перспективных направлений получения композиционных стеновых силикатных материалов можно выделить контактно-конденсационную технологию производства [1].

Вяжущие контактно-конденсационного твердения предложены В.Д. Глуховским и Р.Ф. Руновой. Твердение их рассматривается с позиций теории конденсации, в основе которой лежит идея о том, что дисперсные вещества в силу своей энергетической нестабильности обладают конденсационной способностью, снижаемой по мере уменьшения свободной энергии этих веществ.

Контактно-конденсационное твердение как явление перехода дисперсной системы в камнеподобное состояние характеризуется рядом особенностей. Оно реализуется только в тех случаях, когда структура вещества является нестабильной и оно находится в аморфном или субмикроструктурном состоянии. Необходимым условием контактного твердения является достаточная степень сближения макрочастиц, что достигается прессованием. Характерным признаком контактов между дисперсными макрочастицами является их водостойкость и восстанавливаемость после разрушения при повторном сближении.

В.И. Соломатов, характеризуя контактно-конденсационное направление твердения, обозначил эту проблему, как наиболее трудную в строительном материаловедении [2]. Контактно-конденсационную технологию в системном плане можно отнести к сложной системе, и применение декомпозиционных методов позволяет разбить её на более простые технологические операторы, для каждого из них сформулировать математическую модель с дальнейшей увязкой их входных и выходных параметров.

В работах Самарских исследователей предложена физическая картина процесса консолидации нестабильной известково-кремнеземистой системы на двух уровнях: на *макроуровне* - прочность сырца рассматривается как процесс формирования бесконечного перколяционного кластера силовых элементов, образующихся при перетекании гетерогенных потоков по каналам переменного сечения между системой истоков и стоков; на *мезоуровне* - модель рассматривается как совокупность зон с изменяемой концентрацией нестабильной фазы при ее движении в узком канале между частицами под действием градиента давления. При достижении критической концентрации твердой фазы возникает перколяционный кластер, обозначающий создание начальной перемычки между структурными элементами [3]. В основе разработанных механизмов контактной конденсации находятся положения синергетики: образование бесконечного кластера каркаса сырца из силовых звеньев, соединенных контактно - конденсационной перемычкой в результате перераспределения нестабильной фазы известково - кремнеземистого вяжущего между истоками и стоками структурообразующих элементов.

По сравнению с традиционной отдельная контактно-конденсационная технология существенно расширяет подмножество управляющих воздействий на систему. Однако данная технология пока не получила своего распространения, что связано с нерешёнными вопросами управления структурно – реологических свойств подобных систем в области высоких удельных поверхностей и концентраций. Поэтому особую важность приобретает знание самого механизма контактной конденсации и принципов его моделирования, что позволит более эффективно подойти к мероприятиям по подготовке нестабильного вяжущего и дальнейшему прессованию силикатных изделий.

Принципы контактно-конденсационного твердения предполагают предпочтительное использование физических явлений: для получения искусственного камня необходимо создать условия для образования контактов между макрочастицами дисперсной системы, представленной веществом аморфной или нестабильной кристаллической структуры. Это достигается за счёт приложения кратковременного избыточного давления извне в момент формирования. Отличающийся характер изменения прочности наполненных различными порошками композитов объясняется различной сжимаемостью последних.

Технологический режим получения вяжущих контактного твердения происходит при температурах 90-95<sup>0</sup>С в реакторах-смесителях, затем осуществляется смешение вяжущего с мелким заполнителем, прессование изделий и их сушка или пропаривание.

Давление прессования при контактно-конденсационном твердении может изменяться в широких пределах - от 20 до 1000 МПа и больше. Прочностные характеристики контактно-конденсационных вяжущих находятся в диапазоне 40-60 МПа, а при больших значениях давления прессования могут быть и более высокими.

Французский исследователь Дж. Давидовиц разработал концепцию так называемых геополимерных вяжущих. Неорганические материалы полимерной структуры на основе термически обработанных алюмосиликатных материалов — каолинов и полевошпатовых горных пород, а также золы, шлаки и другие промышленные отходы проявляют вяжущие свойства при щелочной активации. Для производства геополимерного вяжущего можно использовать золу-унос, шлаки, золу сжигания рисовой шелухи и другие отходы производства [4]. Основное преимущество геополимерного вяжущего в сравнении с портландцементом — значительное снижение (в несколько раз) энергетических затрат. Одна из разновидностей геополимерных материалов — вяжущие на основе магматических горных пород, где основным компонентом являются тонкоизмельченные магматические горные породы алюмосиликатного состава, твердение которых активируется растворами гидроксида или силиката натрия либо калия. Эти вяжущие способны твердеть и набирать прочность как при тепловлажностной обработке, так и в нормальных условиях [5, 6].

Способностью к контактно-конденсационному твердению также обладает большая группа силикатных и алюмосиликатных веществ как природного, так и искусственного происхождения, продукты их гидратации и дегидратации, взаимодействия гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов с гранитом, базальтом, перлитом и др.

Ряд тонкоизмельченных горных пород способен твердеть в прессованном состоянии в особенности при введении добавок-активаторов (щелочи, шлак и др.).

В опытах В.Н.Юнга была показана возможность твердения предварительно увлажненных порошков таких горных пород, как серпентинит, магнетит, кварцит, роговая обманка и др. Породы измельчали практически до полного прохождения через сито 4900 отв./см<sup>2</sup>. В возрасте 28 сут образцы имели прочность около 10 МПа, а при использовании добавок извести и гипса - до 15 МПа. Твердение дисперсных силикатных пород, в том числе и с добавками, В.Н. Юнг объяснял способностью их к образованию тонких поверхностных пленок гелеподобной гидратированной массы. На способность к твердению измельченных минеральных материалов положительно влияют процессы механоактивации, вызывающие увеличение значения поверхностной энергии за счет разрыва межатомных связей и образования новых поверхностей.

В НИИ вяжущих материалов Киевского университета строительства и архитектуры разработан ряд вяжущих (геоцементов) и композиционных материалов на основе глинистых пород и метакаолина с введением щелочных добавок.

В Пензенском университете строительства и архитектуры разработаны низкощелочные (2-3% щелочи) смешанные глиношлаковые, карбонатно-шлаковые и опочно-шлаковые вяжущие. По сравнению со шлакощелочными они позволяют сократить расходы шлака в 1,5-2 раза и щелочных активаторов в 2-3 раза.

Молотые горные породы (кремнеземистые и глауконитовые песчаники, чистые кварцевые пески, халцедоны, опалы и др.), не твердеющие с щелочными добавками при дополнительном введении до 25% шлака, позволяют при нормальных условиях достичь прочности при сжатии в прессованных образцах 25-50 МПа. При прогреве образцов при 200-250 °С прочность их существенно возрастает.

Силикаты, алюмосиликаты и карбонатные породы являются эффективными и доступными компонентами для производства строительных композитов. На сегодняшний день разработаны множество технологий для получения строительных материалов

различного назначения с применением природного и техногенного сырья, однако при этом значительная часть технологических процессов связана с большими энергозатратами (помол, отверждение в автоклаве, спекание при высокой температуре и т. д.).

В различных регионах Кыргызской Республики наибольшее распространение имеют горные породы осадочного и метаморфического происхождения (глины, суглинки, опоки, известняки, доломиты, мергели, песчано-гравийные смеси, песчаники и др.) и в качестве компонентов вяжущих могут найти применение породы магматического и метаморфического происхождения.

Отходы топливно-энергетической промышленности к которым относятся продукты, получаемые в виде отходов при добыче, обогащении и сжигании твердого топлива представляют наибольший интерес для применения в производстве композиционных материалов контактного твердения.

Так при добыче и обогащении углей побочными продуктами *служат* шахтные и вскрышные породы, отходы углеобогащения. *Шахтные отвальные* породы наиболее часто представлены аргиллитами, алевритами, песчаниками, известняками.

Продукты обжига пустых пород, сопутствующих месторождениям каменных углей, так называемые *горелые породы*, например их разновидности, глиежи (глинистые и глинисто-песчаные породы, обожженные в недрах земли при подземных пожарах в угольных пластах, и отвальные перегоревшие шахтные породы) могут успешно использоваться в производстве композиционных материалов.

Залежи природных горелых пород широко распространены в основном на юге Республики. Истинная плотность их составляет 2,4-2,7 г/см<sup>3</sup>, средняя плотность - 1300-2500 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие - 20-60 МПа. По основным физическим и химическим свойствам они близки к глинам, обожженным при 800-1000 °С. Химико-минералогический состав горелых пород разнообразен, однако общим для них является наличие активного глинозема в виде радикалов дегидратированных глинистых минералов или в виде активных глинозема, кремнезема и железистых соединений. В отличие от зол и шлаков горелые породы почти не содержат стекловидных компонентов и характеризуются высокой сорбционной способностью. Содержание несгоревшего топлива в глиежах достигает 2-3%, в отвальных горелых породах оно может быть более значительным.

При сжигании твердых видов топлива в топках тепловых электростанций образуются зола в виде пылевидных остатков и кусковой шлак, а также золошлаковые смеси. Они являются продуктами высокотемпературной (1200-1700 °С) обработки минеральной части топлива. В зависимости от температурных условий образование золы и топливных шлаков возможно без плавления, в присутствии расплава и при полном расплавлении исходных компонентов. В первом случае золы и шлаки образуются при сжигании низкокалорийных видов твердого топлива. Получение из расплава характерно для гранулированных топливных шлаков. Наиболее характерно получение топливных зол и шлаков в результате взаимодействия расплава с твердыми фазами.

Основным компонентом золы-уноса является стекловидная алюмосиликатная фаза, составляющая 40-65% всей массы и имеющая вид частиц шарообразной формы размером до 100 мкм. Из кристаллических фаз в золах могут присутствовать  $\alpha$ -кварц и муллит, а при повышенном содержании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также гематит. Количественное соотношение между кварцем и муллитом определяется соотношением SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением последнего содержание  $\alpha$ -кварца в кристаллической фазе возрастает, а муллита убывает. Соответственно несколько возрастает активность зол по поглощению извести. Золы, обогащенные оксидами железа, более легкоплавки, в них образуется больше стекла.

Стекло в золах можно рассматривать как материал, содержащий аморфиты - образования, близкие по составу и структуре к соответствующим кристаллическим фазам, но с высокой удельной поверхностью, - и неупорядоченные глиноземисто-кремнеземистые

прослойки между ними. Способность стекловидной фазы к гидратации и гидролизу объясняется рыхлой субмикроструктурой и относительно высокой проницаемостью аморфитов, обусловленной пустотами между ионными группировками. Активность промежуточного аморфного вещества стекловидной фазы определяется соотношением глинозема и кремнезема, чем оно больше, тем легче идет процесс гидратации зольного стекла в щелочной и в сульфатно-щелочной среде. В нейтральной среде зольное стекло устойчиво. На гидравлическую активность кальциево-алюмосиликатного стекла, содержащегося в золе, положительно влияют примеси оксидов магния, железа и некоторых других элементов.

Важными показателями качества золы являются ее дисперсность и гранулометрический состав. Удельная поверхность зол-уносов составляет 1000-4000 см<sup>2</sup>/г. Во многих случаях она приближается к удельной поверхности цемента. Золо, содержащие большее количество остатков несгоревшего топлива, имеют более высокие значения удельной поверхности.

Гранулометрический состав зол колеблется в широких пределах: размеры зерен 1-200 мкм. В золах содержание фракции более 85 мкм обычно не превышает 20%. Около 50% частиц золы имеют обычно размеры 30-40 мкм. Более крупные золы образуются при повышенном содержании в минеральной части топлива оксидов-плавней CaO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

По величине удельной поверхности золы делят на: тонкодисперсные ( $S > 4000$  см<sup>2</sup>/г), среднедисперсные (2000-4000 см<sup>2</sup>/г) и грубо-дисперсные ( $8 < 2000$  см<sup>2</sup>/г). При насыпной плотности менее 800 кг/м<sup>3</sup> золы считаются легкими, 800-1000 - средней плотности и более 1000 - тяжелыми.

В Кыргызстане многотоннажные отходы зол ТЭЦ не нашли широкого промышленного применения. Золо Бишкекской ТЭЦ характеризуются практически отсутствием CaO<sub>св</sub> и поэтому не проявляют самостоятельно вяжущих свойств. Они изучены достаточно глубоко и рекомендуются в основном для использования в составе сырьевых шихт для портландцемента, как активная минеральная добавка в цемент, как добавка при получении силикатных и ячеистых бетонов, в составе керамических масс и легких пористых заполнителей. Но, в литературных источниках отсутствуют данные по получению малощелочных золоминеральных, минерально-зольных, геополимерных и шлакощелочных вяжущих, где зола используется как один из основных компонентов.

В Кыргызском государственном университете строительства, транспорта и архитектуры на кафедре ПЭСМИК проводятся исследования по разработке технологии золощелочных, минерально-зольных, золоминеральных, геосинтетических вяжущих и материалов, где зола является одним из активных составляющих.

На основе местных кремнеземистых песчаников и золы БТЭЦ при щелочной активации получены малощелочные минерально-зольные вяжущие прочностью 20-25 МПа, что обусловлено воздействием щелочи на зольную составляющую, растворением ее компонентов в сильнощелочной среде и получением композиционной цементирующей связки, объединяющей мелкие частицы тонкоизмельченной горной породы в конгломерат.

На основе тонкоизмельченной базальтовой породы получены малощелочные золоминеральные вяжущие прочностью 26,0 – 28 МПа (при автоклавировании), геосинтетические материалы прочностью 13,0 – 16,0 МПа при твердении в нормальных условиях. А для облегчения помола предусмотрена термоактивации кальцитсодержащей базальтовой породы.

Таким образом, благодаря применению технологии контактно-кондесационного твердения возможно создание эффективных строительных композитов на основе местных природного и техногенного сырья. Получение композитов, обладающих достаточной для строительных целей прочностью, обеспечивается доступными приёмами без значительных материальных и энергетических затрат, при значительном сокращении технологического цикла.

## Список литературы

1. Глуховский В.Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения [Текст] / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, С.Е. Максун. – Киев: Вища школа, 1991.
2. Соломатов В.И. Строительное материаловедение в третьем тысячелетии [Текст] / В.И. Соломатов // Современные проблемы строительного материаловедения. Материалы Седьмых Академических Чтений РААСН. – Белгород: 2001. – Ч.1. – С. 3 - 7.
3. Сидоренко Ю.В. Механизм создания контактно-конденсационной перемычки между структурообразующими элементами на мезоуровне [Текст] / Ю.В. Сидоренко // Современные представления об инвестиционных процессах и новые строительные технологии: Труды секции “Строительство” РИА. – Москва: 2004. – Вып.5. – Ч.2. – С.168-178.
4. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications. Saint Quen-tin, France: Geopolymer Institute, 2008. 585 p.
5. Ерошкина Н. А. Исследование свойств минерально-щелочных вяжущих на основе магматических горных пород [Текст] / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин, А. П. Соломатов // Наука и инновации в строительстве: материалы Международного конгресса. Том 1. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. – Воронеж: ВГАСУ, 2008. – С. 158–162.
6. Ерошкина Н. А. Геополимерные вяжущие на базе магматических горных пород и бетоны на их основе [Текст] / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин, // Цемент и его применение. -2014.-№ 4. — С. 107–113.