

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЧЕРЕВКО Сергей Александрович

**МОДИФИКАТОР СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ  
ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ**

**Специальность 2.1.5 – Строительные материалы и изделия**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
профессор Пухаренко Ю.В.

Санкт-Петербург – 2025

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ ...	13
1.1 Область приоритетного использования известковых растворов .....	13
1.1.1 Анализ причин преждевременного разрушения конструкций зданий .....	14
1.1.2 Преимущества строительных смесей на основе воздушной извести	19
1.2 Способы повышения эффективности и качества известковых растворов .....	21
1.3 Обоснование получения модификатора известковых смесей из солевого шлака .....	28
1.3.1 Отходы производства вторичного алюминия .....	29
1.3.2 Использование солевого шлака в технологии строительных материалов .....	34
1.3.3 Предпосылки получения добавки гидрокарбоалюмината натрия путем переработки солевого шлака .....	43
Выводы по главе 1 .....	45
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	47
2.1 Методы исследований и применяемое оборудование.....	47
2.1.1 Стандартные методы исследования .....	47
2.1.2 Нестандартные методы исследования .....	48
2.2 Материалы для проведения исследований.....	52
2.2.1 Вяжущие материалы.....	52
2.2.2 Заполнители и наполнители.....	53
2.2.3 Солевой шлак .....	56
Выводы по главе 2 .....	67

3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВКИ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТА НАТРИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ .....	68
3.1 Способы использования солевого шлака при производстве минеральных вяжущих веществ .....	68
3.1.1 Использование солевого шлака в качестве компонента шихты при производстве портландцемента .....	68
3.1.2 Использование солевого шлака при производстве алюминатного цемента .....	70
3.2 Способы использования солевого шлака при производстве добавок-модификаторов строительных смесей.....	76
3.2.1 Использование солевого шлака для получения добавки на основе аморфных алюминатов кальция.....	76
3.2.2 Получение аморфного алюмината кальция методом термического разложения нитратов .....	80
3.3 Разработка способа получения гидрокарбоалюмината натрия на основе модельных реагентов .....	87
Выводы по главе 3.....	89
4 ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГКАН НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ .....	90
4.1 Получение образцов добавки-модификатора ГКАН из солевого шлака для проведения исследования .....	90
4.2 Исследование влияния ГКАН на структуру и технологические свойства известковых смесей .....	97
4.3 Исследование влияния ГКАН на свойства известково-песчаного раствора .....	107
Выводы по главе 4 .....	111

5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВКИ ГКАН ИЗ СОЛЕВОГО ШЛАКА И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА ЕЁ ЭФФЕКТИВНОСТИ В СОСТАВЕ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ	113
5.1 Разработка технологических решений получения добавки ГКАН в промышленно значимых объемах	116
5.2 Технико-экономическая оценка эффективности добавки ГКАН из солевого шлака в качестве модификатора строительных смесей на основе воздушной извести	133
5.2.1 Опытно-промышленная проверка результатов лабораторных исследований	133
5.2.2 Технико-экономическая оценка эффективности применения добавки ГКАН в составе сухих строительных смесей на основе воздушной извести	140
Выводы по главе 5	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	148
ПРИЛОЖЕНИЕ А	170
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	182
ПРИЛОЖЕНИЕ В	192

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы.**

В последние годы разрушение отделочного слоя на фасадах исторических, а особенно современных, зданий приобретает массовый характер и практически становится привычной ситуацией. Необходимость замены штукатурного слоя раньше регламентируемого срока приводит к значительным экономическим потерям. Основной причиной таких разрушений является применение отделочных материалов без учета условий и особенностей эксплуатации кирпичных стен. Широкое внедрение в практику реставрации и нового строительства цементных и гипсовых материалов, обладающих высокой прочностью и технологичностью, практически вытеснило штукатурные составы на основе воздушной извести, имеющие многовековой опыт применения, благодаря низкой гигроскопичности, требуемой паропроницаемости, высокой ремонтпригодности. Несмотря на указанные преимущества известковые штукатурки практически не используются в гражданском строительстве, и их возврату препятствует ряд причин, таких как медленный набор прочности и как следствие низкая производительность труда, высокие усадочные деформации, препятствующие нанесению слоя смеси значительной толщины и др. Одним из решений, способствующих улучшению качества и адаптации известковых строительных смесей к современным условиям может стать использование модификаторов, позволяющих повысить технологичность смесей при сохранении их основных достоинств и преимуществ. Разработка таких модификаторов для строительных смесей на основе воздушной извести является весьма актуальной.

Диссертационные исследования выполнены в соответствии с Планом фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя РФ (раздел 3.1.2. Развитие научных основ создания строительных материалов нового поколения тема «Развитие фундаментальных основ создания реставрационных сухих смесей»).

### **Степень разработанности темы исследования**

Вопросами модификации строительных смесей на основе минеральных вяжущих путем введения добавок занимались многие отечественные и зарубежные

ученые, в том числе: Ахвердов И.Н., Баженов Ю.М., Батраков В. Г., Иванов Ф. М., Калашников В. И., Каприелов С. С., Ратинов В. Б., Розенберг Т. И., Рамачандран В., Тейлор Х., Шейнфельд А. В. и многие другие. При этом, подавляющее большинство полученных результатов касается цементных композитов, что объясняется значительным объемом их потребления. Гораздо меньше внимания уделяется гипсовым вяжущим (работы Боженова П.И., Бурьянова А.Ф., Волженского А.В., Коровякова В.Ф., Рахимова Р.З., Ферронской А.В., Яковлева Г.И. и др.), и буквально единичные исследования посвящены воздушной извести, которые, как правило, ограничиваются вопросами разработки реставрационных смесей (Загороднюк Л.Х., Логанина В.И., Пухаренко Ю.В., Харитонов А.М., Шангина Н.Н.). Очевидно, масштабы и особенности современного строительства требуют дальнейшего более активного проведения работ в этом направлении.

**Цель исследования** заключается в разработке научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего улучшение технологических и эксплуатационных свойств строительных смесей на основе воздушной извести посредством введения гидрокарбоалюмината натрия, полученного из солевого шлака.

**Задачи исследования:**

Оценить основные механизмы формирования искусственного камня на основе извести и выбрать химическую природу модификатора.

Произвести поиск сырьевой базы для получения модификатора.

Исследовать сырьевую базу с целью разработки технологии получения модификатора.

Провести лабораторный синтез модификатора.

Исследовать механизм влияние модификатора на свойство известкового теста.

Исследовать влияние модификатора на основные свойства штукатурной смеси на основе воздушной извести

**Объект исследования:** строительные смеси на основе воздушной извести, модифицированные гидрокарбоалюминатом натрия.

**Предмет исследования:** закономерности получения гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака и его влияния на структурообразование строительных смесей на основе воздушной извести.

**Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:**

1. На основе анализа процесса структурообразования, твердеющего известкового вяжущего определена химическая природа модификатора и установлен механизм его влияния на свойства исследуемого материала.

2. Произведена оценка сырьевой базы, и осуществлен выбор исходного материала для получения модификатора с технико-экономическим обоснованием.

3. Разработана технология получения модификатора с учетом особенностей состава и свойств исходного сырья.

4. Получены опытные образцы модификатора путем лабораторного синтеза, моделирующего условия и параметры разработанной технологии.

5. Исследовано влияние полученного модификатора на структурообразование и свойства строительной смеси на основе воздушной извести.

6. Произведена экспериментальная проверка результатов лабораторных исследований в условиях строительной площадки с технико-экономической оценкой.

**Научная новизна исследования:**

1. Раскрыт механизм влияния гидрокарбоалюмината натрия на структурообразование смесей на основе воздушной извести, согласно которому он вступает в обменную реакцию с гидроксидом кальция с получением гидрокарбоалюмината кальция, кристаллы которого, размещаясь в пространстве между зёрнами извести, значительно ускоряют процесс схватывания и набор пластической прочности.

2. Установлены закономерности синтеза гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака, являющегося отходом переплавки алюминиевого лома. Показано, что полученный продукт синтеза представляет собой минерал давсонит ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

3. Доказано положительное влияние гидрокарбоалюмината натрия, полученного из солевого шлака, на свойства известковых растворов: ускорение схватывания – в 2...3 раза, увеличение пластической прочности смеси – в 1,5...3 раза. Определён диапазон оптимальных концентраций гидрокарбоалюмината натрия, обеспечивающий улучшение технологических и эксплуатационных свойств строительных смесей на основе воздушной извести – 0,5...5 % от массы вяжущего.

**Теоретическая значимость исследования** заключается в развитии научных результатов, связанных с формированием структуры строительных композитов на основе воздушной извести и дополнении существующих положений новыми представлениями о возможности управления их свойствами путем модифицирования добавкой гидрокарбоалюмината натрия.

**Практическая значимость диссертационной работы** заключается в разработке технологии получения добавки гидрокарбоалюмината натрия для улучшения свойств известковых смесей, предназначенных для решения конкретных прикладных задач при строительстве и ремонте кирпичных стен. При этом, основой производства добавки является переработка солевого шлака - отхода, образующегося в процессе переплавки алюминиевого лома.

Разработаны Рекомендации и проект Технических условий по применению добавки гидрокарбоалюмината натрия в составе строительных смесей на основе воздушной извести.

Результаты экспериментальных исследований и теоретические положения, полученные при выполнении диссертационной работы, используются кафедрой Технологии строительных материалов и метрологии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» в учебном процессе при подготовке магистров по направлению «Строительство».

#### **Методология и методы исследований**

Теоретические и экспериментальные исследования проведены с учетом результатов, полученных ведущими отечественными и зарубежными специалистами в области изучения минеральных вяжущих веществ, в том числе,

воздушной извести и строительных композитов на ее основе. В процессе исследования применялись методы, установленные действующими нормативно-техническими документами, а также оригинальные методы, разработанные в СПбГАСУ.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Теоретическое обоснование химической природы модификатора и механизм его влияния на формирование структуры и свойств строительных композитов на основе воздушной извести.
2. Способ получения добавки гидрокарбоалюмината натрия на основе солевого шлака - отхода переплавки алюминиевого лома.
3. Результаты лабораторных исследований влияния разработанной добавки-модификатора ГКАН на технологические и физико-механические свойства строительных растворов на основе воздушной извести.
4. Результаты проверки результатов лабораторных исследований и эффективности применения ГКАН в составе сухих строительных смесей с технико-экономической оценкой.

**Область исследования** соответствует паспорту научной специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, а именно: п. 15. Развитие теоретических основ и технологии получения вяжущих композиций и сухих строительных смесей различного назначения и п. 9. Разработка составов и совершенствование технологий изготовления эффективных строительных материалов и изделий с использованием местного сырья и отходов промышленности, в том числе повторного использования материалов от разборки зданий и сооружений.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечивается сопоставлением полученных результатов с общепринятыми теоретическими представлениями, применением общепринятых гипотез и допущений, апробированных методик проведения испытаний с использованием метрологически поверенного лабораторного оборудования и физико-химических методов анализа, удовлетворительным согласием и повторяемостью результатов экспериментальных и теоретических исследований.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях:

1) 71-я научная конференция профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета "Архитектура – Строительство – Транспорт", Санкт-Петербург, 07–09 октября 2015 года

2) Первая международная конференция: «КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОНСТРУКЦИИ В СОВРЕМЕННОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ FibroMix 2018», Санкт-Петербург, 10-12 октября 2018.

3) Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019), Санкт-Петербург, 25–28 июня 2019 года

4) 12TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONTEMPORARY PROBLEMS OF ARCHITECTURE AND CONSTRUCTION, ICCPAC 2020, Saint Petersburg, 25–26 ноября 2020 года

5) 65-я Международная научная конференция Астраханского государственного технического университета, Астрахань, 26–30 апреля 2021 года

6) III Научно-практическая конференция FIBROMIX-2022 Композиционные материалы и конструкции в современном строительстве, Санкт-Петербург, 14-15 апреля 2022 года

7) “FUNDAMENTAL AND APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH IN THE DEVELOPMENT OF AGRICULTURE IN THE FAR EAST” (AFE-2022), Tashkent, Uzbekistan, 25–28 января 2023 года

8) V Национальная (Всероссийская) научно-практическая конференция с международным участием «Реконструкция и реставрация архитектурного наследия» (РРАН 2025), Санкт-Петербург, 24–28 марта 2025 г.

**Личный вклад.** Автором самостоятельно сформулирована цель работы, определены задачи для ее достижения и сформулирована научная гипотеза, выполнен аналитический обзор технической литературы по теме диссертации, комплекс теоретических и экспериментальных исследований, разработаны рекомендации для последующей реализации полученных результатов в условиях

реального строительства, подготовлены публикации с изложением основных результатов исследования.

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы изложены в 10 публикациях, включая 5 статей в Российских рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

### **Структура и объем диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и приложений, изложенных на 192 страницах машинописного текста, содержащего 55 таблиц, 87 рисунков и список литературы из 188 наименования.

*Во введении* обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, приведена краткая характеристика научной новизны и практическая значимость работы.

*В первой главе* проанализированы причины разрушения штукатурного слоя на фасадах исторических и современных зданий, основной из которых является применение отделочных материалов без учета условий и особенностей эксплуатации кирпичных стен, показаны перспективы использования для этой цели композитов на основе воздушной извести, теоретически обоснована возможность улучшения качества известковых смесей добавкой гидрокарбоалюмината натрия, получаемой в результате переработки солевого шлака.

*Во второй главе* приведены характеристики материалов, лабораторного оборудования и методов испытаний, использованных в диссертационном исследовании.

*Третья глава* посвящена разработке способа получения добавки гидрокарбоалюмината натрия с учетом использования отхода, образующегося в процессе переплавки алюминиевого лома.

*В четвертой главе* представлены результаты лабораторных исследований влияния разработанной добавки ГКАН на технологические и физико-механические

свойства строительных растворов на основе воздушной извести, показана ее эффективность по сравнению с другими известными модификаторами.

*В пятой главе* предложен вариант технологии изготовления добавки гидрокарбоалюмината натрия в промышленно значимых объемах, представлены результаты опытно-промышленной проверки ее эффективности в составе сухих известковых смесей, предназначенных для решения конкретных прикладных задач при строительстве и ремонте кирпичных стен.

*В заключении* изложены основные итоги выполненного исследования и сделаны предложения о возможных направлениях его продолжения.

# **1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ**

## **1.1 Область приоритетного использования известковых растворов**

Важнейшими критериями выбора строительного материала при возведении зданий и сооружений являются его прочность и долговечность. Для создания строительных конструкций исторически использовались природные каменные материалы, что обеспечило сохранность большого числа до наших дней. Однако использование природных каменных материалов связано с решением ряда организационных, технических и экономических задач. Прежде всего, доступность – далеко не каждый регион обладает достаточными запасами необходимых горных пород, или, вследствие невосполнимости, они просто заканчивались. Примером может служить Пудостский камень (известковый туф), который массово применялся при строительстве Санкт-Петербурга [28, 77, 112, 116]. Плюс к этому, сложность и высокая трудоемкость при добыче породы и её дальнейшей обработке. Как следствие, длительность строительных работ и высокие экономические затраты. В итоге, развитие строительных технологий привело к созданию и широкому распространению искусственных каменных материалов [29, 68]. Одним из самых распространённых во многих культурах и странах мира материалом, создавшим облик многих городов, стал керамический кирпич. Получаемый путём спекания глинистого сырья, материал характеризуется достаточно развитой капиллярной пористостью и вследствие этого значительно уступает природным каменным материалам по прочностным характеристикам и долговечности. В связи с этим при создании строительных конструкций из керамического кирпича исторически применялись штукатурные составы, основным назначением которых являлась защита строительных конструкций от агрессивных воздействий окружающей среды. Одновременно, с этим штукатурные слои выполняют и декоративные функции.

При разрушении отделочного состава производится его замена, которая неизбежно связана с экономическими затратами, однако стоимость подобного ремонта несопоставима с затратами на восстановление несущей способности конструкции. [128, 162]

### **1.1.1 Анализ причин преждевременного разрушения конструкций зданий**

Несмотря на вековое развитие строительной отрасли, традиционная система «керамический кирпич – штукатурный состав» не утратила своей актуальности и широко используется в современной строительной практике. При этом обеспечение долговечности фасадной отделки зданий, выполненной с применением выравнивающих штукатурных растворов по кирпичному основанию, остается актуальной проблемой. Случаи разрушения отделочного слоя, как локального, так и масштабного характера, фиксируются регулярно и практически являются стандартной ситуацией, причём речь идет не только об исторических, но и современных строительных объектах. Особенно остро эта проблема проявляется в городах, для которых конструкции из кирпича и данный вид отделки являются традиционными [71, 95, 118, 169]. В качестве примера можно привести Москву, Санкт-Петербург, Торжок и многие другие. Основной причиной подобных разрушений является неправильно подобранный отделочный состав, который не учитывает особенности эксплуатации кирпичных фасадов. Необходимость замены штукатурного слоя раньше регламентируемого 25 – летнего срока приводит к значительным экономическим затратам (создание проекта восстановления, снятие поврежденного слоя, собственно ремонт и т.д.). Кроме того, повреждение отделочного слоя приводит к снижению долговечности конструкционного материала. [8, 48, 50, 119]

Основной причиной разрушения отделки фасадов на кирпичном основании является накопление жидкой фазы на границе раздела штукатурка-основание. Скопившаяся влага при замерзании вызывает разрушения не только отделочного слоя, но и поверхностного слоя конструкции. Накопление жидкости приводит к

появлению деформационных процессов кирпичного основания и штукатурки, что также приводит к деструкции. [35, 83, 84, 121]

Исторически, массивные кирпичные конструкции покрывались штукатурными составами на основе воздушной извести, которые в течение длительной эксплуатации доказали свою состоятельность. Однако, в настоящее время, несмотря на определенные преимущества, составы на основе воздушной извести практически не используются в гражданском строительстве. Это связано с введением в строительную практику портландцемента и строительного гипса в качестве основы отделочных материалов. Первые опыты применения отделочных составов на основе этих вяжущих проведены в середине двадцатого века при восстановлении зданий, сооружений и памятников, пострадавших во время Великой Отечественной войны. Предпосылками к широкому внедрению данных составов стали их высокие технологичность, прочностные показатели и скорость выполнения работ. [68, 161]

Действительно, основным минеральным вяжущим веществом современности является портландцемент, на основе которого с высокой степенью надежности обеспечивается необходимая прочность искусственных каменных материалов.

Безусловно, прочность строительного материала является одним из основных показателей качества, однако штукатурные и кладочные составы не являются конструктивными материалами, поэтому прочностные характеристики для них не должны рассматриваться как определяющие функциональное назначение. Более того, если адгезионная прочность штукатурного покрытия выше прочности основания, то за счёт его собственных температурно-влажностных деформаций в основном конструкционном материале возникают критические напряжения, приводящие к его разрушению [39, 67, 113, 125]. В этом случае, отделка не выполняет свою защитную функцию, и развитие указанных процессов потребует не только ремонта отделочного слоя (жертвенного по своей сути), но и восстановления несущей или ограждающей конструкции в целом (рисунок 1). [40, 69, 126]



Рисунок 1 – отслоение штукатурного состава на основе портландцемента с разрушением  
лицевой поверхности керамического кирпича

Особенно это актуально при выполнении ремонтно-реставрационных работ на объектах с ослабленными конструкциями (старая массивная кирпичная кладка и т.д.). Низкая деформативность цементного раствора повышает риски трещинообразования в конструкционном слое, а высокая прочность затрудняет и снижает ремонтпригодность отделочного покрытия. Подобные рассуждения справедливы не только для штукатурных, но и для кладочных смесей. При избыточной прочности кладочного раствора на основе портландцемента возникает своеобразный «эффект обоймы», приводящий к разрушению кирпича (рисунок 2).



Рисунок 2 Разрушение керамического кирпича под влиянием эффекта обоймы.

Другой распространенный механизм разрушения основания (кирпичной кладки) под слоем цементной штукатурки связан с чрезмерным увлажнением кирпича ввиду препятствия отделки массопереносу влаги через ограждающую конструкцию [14, 41, 42, 91, 92, 108, 171]. Паропроницаемость – способность материала пропускать водяной пар при перепаде давления – для отделочных материалов

является одной из важнейших характеристик, от которой зависит долговечность не только отделочных составов, но и конструкции в целом. Следует заметить, что паропроницаемость цементных строительных растворов в 15 раз меньше, чем растворов на основе строительной извести. Низкое значение показателя паропроницаемости приводит к накоплению конденсата в объеме строительной конструкции, что в дальнейшем вызывает её разрушение в результате морозных воздействий, коррозионных процессов (вымывание водорастворимых соединений), увеличения влажностных деформаций (рисунок 3).



Рисунок 3 – Пример разрушения отделочного состава по причине водонасыщения при низком значении паропроницаемости

Еще одной причиной разрушения отделочного слоя является биологическая коррозия, характерная для материалов с низким значением паропроницаемости. В данном случае в конструкции возникает и поддерживается высокая влажность, способствующая росту и развитию микроорганизмов (различных видов бактерий, грибов, лишайников). Строительные растворы на основе портландцемента, как уже было отмечено, обладают достаточно низким значением паропроницаемости, что в совокупности с благоприятными для этого температурными условиями приводит не только к разрушению отделочного слоя, но и поражению основного материала конструкции. На рисунке 4 показан фрагмент кирпичной стены исторического здания после замены первоначального штукатурного слоя на основе извести покрытием из цементного раствора.



Рисунок 4 – Разрушение штукатурного цементного раствора в результате биодеструкции

Использование строительного гипса в качестве отделочного состава также имеет свои ограничения и недостатки. В качестве таковых можно выделить следующие: высокая сорбционная влажность в совокупности с отсутствием водостойкости, низкий (по сравнению с известковыми составами) показатель паропроницаемости, достаточно высокая прочность, сопоставимая с прочностью традиционных материалов, используемых в современных и исторических конструкциях, длительный процесс сушки конструкции после нанесения отделочного слоя, склонность к биодеструкции по причине высокой гигроскопичности и практически нейтральному значению водородного показателя pH. Однако, указанные недостатки в современных реалиях строительной отрасли не рассматриваются как серьезные ограничения. На первый план выходит технологичность, обеспечивающая интенсификацию строительных работ. Гипсовые материалы позволяют выполнять отделочные работы в сроки, практически не достижимые для составов на основе других видов вяжущих. Необходимо отметить, что отделочные составы на основе гипса практически не используются для наружных работ, однако гипсовое вяжущее применяется в качестве компонента сложного вяжущего.

Разумеется, вид вяжущего не является единственной причиной разрушения отделочных покрытий. Для обеспечения долговечности фасадов разработаны и широко используются в строительной практике различные методы. К примеру,

правильная организация отливов и карнизов, наличие защитных свесов, слезников (капельников) и т.д. Тем не менее, даже при наличии необходимых защитных элементов неподходящий отделочный состав будет подвержен разрушению [102, 122]. А при наличии ошибок в ходе проектирования элементов защиты фасадов от атмосферного воздействия неправильно подобранный материал отделки будет разрушаться гораздо быстрее (рисунок 5).

Таким образом, несмотря на все достоинства и широкую область применения, портландцемент и строительный гипс не могут быть признаны единственно эффективными в части создания отделочных и кладочных строительных смесей.



Рисунок 5 – Разрушение отделочного состава в областях накопления влаги по причине неправильной организации защиты фасада от атмосферных воздействий

### **1.1.2 Преимущества строительных смесей на основе воздушной извести**

В результате анализа представленной информации можно заключить, что использование традиционных строительных смесей на основе воздушной извести позволяет повысить долговечность не только отделочного слоя, но и конструкции в целом. Вековой опыт применения известковых штукатурок позволяет выделить основные достоинства данного материала:

1. *Высокая паропроницаемость.* По данному показателю растворы на основе извести не имеют аналогов среди известных строительных материалов.

2. *Низкая гигроскопичность.* Известковые растворы не накапливают влагу в своем объеме (в отличие от гипсовых составов), что положительно сказывается на долговечности материала, причем не только в роли внешней отделки, но и при использовании внутри помещений.

3. *Высокий показатель Ph.* По своей химической природе известь является основанием. Щелочная среда является эффективным биоцидом, что также положительно сказывается на долговечности конструкций и микроклимате внутри помещений.

4. *Невысокая (по сравнению с цементными растворами) прочность.* Данный показатель, с точки зрения применения в качестве отделочного материала является преимуществом, поскольку в условиях влажностных деформаций известковые растворы не лишают подвижности материал основы, и локальные разрушения отделочного слоя не приводят к разрушению конструкции стены.

Дополнительно к данному перечню необходимо отметить, что известковые составы характеризуются высокой ремонтпригодностью.

Таким образом, более чем полувековой опыт применения и наблюдения за вновь строящимися и восстановленными конструкциями зданий показал, что замена известковых составов далеко не всегда является оправданной, и они по-прежнему могут приоритетно применяться как в новом строительстве, так и при реставрации архитектурного наследия российских городов. Вместе с тем, более полному возврату строительных смесей на основе извести препятствует ряд причин:

- низкая технологичность смесей на основе воздушной извести, так как одним из основных недостатков воздушной извести является медленный процесс набора прочности и, как следствие, низкая производительность труда;
- высокие усадочные деформации, не позволяющие наносить смеси слоем значительной толщины;
- недостаток в специалистах, имеющих опыт работы с известковыми составами.

Очевидно, что для увеличения объемов использования известковых строительных смесей необходимо провести адаптацию этого исторически традиционного материала к современным условиям [101, 130, 139-141, 170, 183]. Одним из

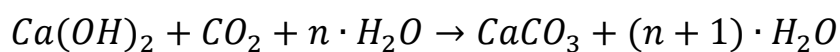
решений проблемы может являться использование модификатора, который позволит повысить технологичность смесей, но при этом не лишит строительные растворы на основе извести их основных преимуществ. [15, 21, 66, 130, 164, 167, 168, 181]

## **1.2 Способы повышения эффективности и качества известковых растворов**

Основными областями применения строительной извести на сегодняшний момент являются: технология автоклавных материалов – газобетон, газосиликат и т.п., технология сухих строительных смесей (в подавляющем большинстве в качестве добавки), в составе строительных смесей различного назначения, позволяя регулировать такие свойства строительных смесей и растворов как пластичность, водоудерживающая способность, паропроницаемость [106, 153]. Использование извести в качестве самостоятельного вяжущего для производства строительных смесей штукатурного и кладочного назначения является достаточно редким явлением и относится в основном к области реставрационных работ. Указанные выше недостатки известковых смесей традиционно исправлялись путем использования в составе различных модифицирующих добавок [103-105, 107, 131, 155]. Исторический метод, широко применявшийся в античные времена – введения активных минеральных добавок в виде вулканических пеплов, туфов, битой керамики и т.п. используется на данный момент достаточно редко. В современной строительной практике, в качестве добавок используют портландцемент, гипс, глиноземистый цемент, метакаолин. При этом количество добавки не превышает 15% по массе.

По существующим представлениям процесс твердения известкового вяжущего происходит в две стадии. На первой стадии, при затворении водой мельчайшие частицы гидратной извести перекристаллизуются с образованием более крупных кристаллических соединений. Укрупняющиеся кристаллические образования срастаются между собой. Формирующиеся в процессе гидратации коллоидные массы гидрогеля извести обладает адгезией к заполнителю (чаще всего

кварцевый песок) в результате происходит сцепление с зернами заполнителя и образуется известковый камень. Далее происходит отсасывание воды из гидрогеля внутренним слоем зерен извести. Происходит уплотнение слоя гидрогеля, что дополнительно способствует росту прочности камня. Сформировавшийся первичный известковый раствор, характеризуется достаточно низким значением прочности. Второй этап твердения известкового вяжущего заключается в поглощении углекислого газа из воздуха – карбонизация. Процесс протекает быстро в присутствии влаги, но в дальнейшем реакция замедляется, поскольку скорость карбонизации сильно зависит от возможности проникновения газа во внутренние слои известкового камня. Образующийся карбонат кальция уплотняет поверхностный слой, препятствуя дальнейшей диффузии. В результате карбонизации известковый камень приобретает значительную прочность, но время необходимое для полной карбонизации в естественных условиях исчисляется десятилетиями [30, 173]. Процесс описывается следующим уравнением:



Существуют технологические приемы, ускоряющие данный процесс, изделия на основе извести после первичного этапа твердения помещают в камеры или изолированные помещения с высоким содержанием углекислого газа. Данный метод ускорения процесса набора прочности может быть реализован при ограниченном круге задач, для штучных изделий или для ограниченного объема. При больших объемах работ, а также для наружных работ не применим.

Необходимо отметить, что в связи с длительностью процесса набора прочности существует возможность некорректной оценки прочностных показателей строительных элементов на основе извести, относящихся к памятникам архитектуры. В результате непонимания временного отрезка, необходимого для получения прочности, наблюдаемой при обследовании исторических объектов, возникает ошибочное мнение о более высоком качестве исторических известковых растворов по сравнению с современными. Простым решением для получения сопоставимой прочности известкового раствора в более короткие временные интервалы является использование минеральной добавки (чаще всего

портландцемент), что зачастую идет в разрез с нормами на выполнение реставрационных работ.

Как следует из теории твердения известкового вяжущего на скорость формирования известкового камня оказывает влияние растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Растворимость гидрата окиси кальция исследовалась ещё в начале двадцатого века, большим количеством авторов [32, 63]. На растворимость влияют ряд факторов: температура, размер частиц, присутствие электролитов, минеральных добавок и др. Температура влияет на скорость любого химического процесса. Уникальность известкового вяжущего заключается в том, что растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при повышении температуры снижается. К примеру, растворимость извести при температуре  $25^\circ\text{C}$  составляет  $1,13 \frac{\text{г CaO}}{\text{л H}_2\text{O}}$  (концентрация насыщенного раствора), а при температуре  $0^\circ\text{C}$   $1,30 \frac{\text{г CaO}}{\text{л H}_2\text{O}}$ . Отмеченная зависимость растворимости извести от температуры является преимуществом по сравнению с традиционными вяжущими у которых данная зависимость обратная. Тем не менее технологическое управление температурным фактором невозможно реализовать в условиях строительной площадки.

Также на растворимость оказывает влияние размер частиц известкового вяжущего, так как скорость химической реакции пропорциональна степени измельчения реагентов. Автором [32] выведена формула 1, связывающая растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и размер кристалла:

$$\lg\left(\frac{C_{D,T}}{C_{\infty,T}}\right) = 0,0136 \cdot \frac{1}{D} \quad (1)$$

где  $D$  – размер кристаллов, мкм

$C_{D,T}$  – Растворимость кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  размером  $D$ ,  $\frac{\text{г CaO}}{\text{л H}_2\text{O}}$

$C_{\infty,T} = 3,947 - 0,0094 \cdot T$  – растворимость бесконечно больших кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\frac{\text{г CaO}}{\text{л H}_2\text{O}}$ ;

$T$  – температура,  $^\circ\text{C}$

Различие в растворимости кристаллов бесконечного размера и реального начинает значимо проявляться при размере частиц менее 0,1 мкм. Размеры частиц известкового вяжущего зависят рада факторов: принятой технологии производства, условия гашения извести, дисперсности гасящейся извести и др. В связи с этим фактор размера частиц также является тяжело управляемым. [32, 173]

Влияние на растворимость извести оказывает и наличие добавок (в основном электролитов). В работах [27, 32] изучено влияние на растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  добавки гидроксида натрия и калия. Исследование проводилось в диапазоне температур до 100°C. Изменение концентрации добавки NaOH в пределах 1,008 – 8,361  $\frac{\text{г NaOH}}{\text{л H}_2\text{O}}$  при температуре 20°C снижает растворимость в соответствующем диапазоне 0,779 – 0,146  $\frac{\text{г CaO}}{\text{л H}_2\text{O}}$ . Для KOH наблюдается схожая тенденция.

Добавка хлоридов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) приводит к некоторому росту растворимости, что, по-видимому, связано с образованием промежуточных соединений оксихлоридов [32]. Из недостатков использования хлоридов в качестве добавки для ускорения процесса структурообразования стоит отметить высокую вероятность образования высолов на поверхности изделий и конструкций, что связано с высокой растворимостью хлоридов, а также высокую гигроскопичность солей, это свойство вносит ограничение в использование указанных солей в составе сухих строительных смесей.

Также исследователями [32] получены данные по влиянию на растворимость извести гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), сахара. Добавка гипса и сульфата натрия снижают растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . К примеру, изменение концентрации добавки гипса в пределах 0 – 2,070  $\frac{\text{г CaSO}_4}{\text{л H}_2\text{O}}$  при температуре 20°C снижает растворимость в соответствующем диапазоне 1,159 – 0,00  $\frac{\text{г CaO}}{\text{л H}_2\text{O}}$ . Гипс, традиционно используемый в качестве добавки в известковые строительные смеси, выполняет роль водоудерживающего компонента, что весьма важно на первом этапе твердения, поскольку твердеющая смесь подвержена усадочным деформациям и быстрое удаление влаги приводит к трещинообразованию. Также

добавка строительного гипса обеспечивает ускорение процесса твердения, но не за счёт влияния на растворимость извести, а за счёт собственного процесса кристаллизации. Формируясь в объеме известкового камня (смеси) кристаллы гипса вносят вклад в увеличение пластической прочности, а позднее и прочностных характеристик камня.

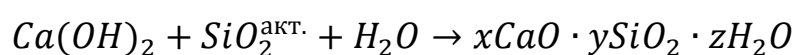
Значительно растворимость извести повышается в растворе сахара. Это связано с образованием сахарата кальция, обладающего высокой растворимостью. По причине высокой растворимости сахаратов, использование добавки сахара для влияния на скорость формирования известкового камня не целесообразно. К тому же создается питательная среда для развития микроорганизмов и как следствие высокая вероятность биодеструкции.

Рассмотренные выше добавки модификаторы (за исключением гипса) в строительной практике не используются.

Как уже было отмечено выше, наиболее эффективным методом влияния на процесс структурообразования известкового камня является использование добавок модификаторов, создающих в объеме известковой смеси новообразования, являющиеся продуктами взаимодействия с минералами строительной извести или самостоятельными минеральными структурами.

К таким модифицирующим добавкам относятся: пуццолана, метакаолин, и т.п.

Термин «пуццолана» относился к природным вулканическим пеплам, используемым для придания извести водостойкости и большей прочности. Позже термин стал применяться к искусственным материалам – молотой обожжённой глине. В настоящее время понятие «пуццолана» связано с природными и искусственными материалами, обладающими способностью в присутствии извести проявлять гидравлические свойства. Причина проявления подобного свойства заключается в содержании кремнезема не в кристаллической форме, а аморфной. Благодаря большей химической активности кремнезема в аморфном виде становится возможна его непосредственная реакция с известью. Реакцию в общем виде можно представить следующим уравнением:

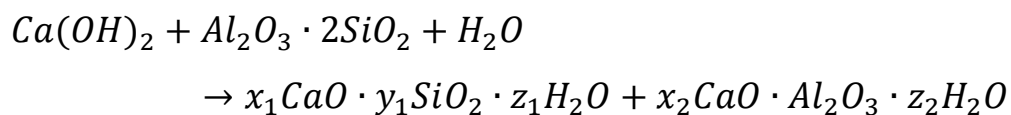


$SiO_2^{\text{акт.}}$  – аморфная форма кремнезема

$xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$  – гидросиликаты кальция переменного состава. Значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – зависят от условий гидратации.

В современной строительной практике природную пуццолану используют достаточно редко. К искусственной пуццолане относятся: кислые золы уноса, кислые доменные шлаки, микрокремнезем. В результате приведенной реакции, образующиеся водонерастворимые гидросиликаты кальция придают известковому камню большую водостойкость и прочность.

Метакаолин – разновидность искусственной пуццоланы, отличающейся от материалов, описанных выше тем, что в качестве аморфной фазы содержит не кремнезем, а аморфный алюмосиликат состава  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Метакаолин получают путём термической обработки каолиновых глин ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ). Материал обладает пуццолановой активностью – способностью реагировать с известью в естественных условиях. Взаимодействие можно представить в общем виде уравнением:



$x_1CaO \cdot y_1SiO_2 \cdot z_1H_2O$  – гидросиликаты кальция переменного состава.

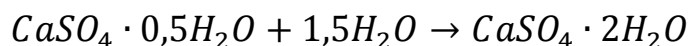
$x_2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot z_2H_2O$  – гидроалюминаты кальция переменного состава

Значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – зависят от условий гидратации.

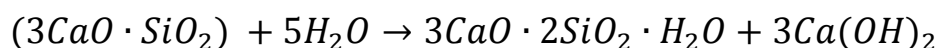
Основным продуктом гидратации являются гидросиликаты кальция, которые также повышают водостойкость и повышают прочность известкового камня. Отличительной особенностью метакаолина является большая химическая активность по отношению к извести, что объясняется присутствием активных алюмосиликатов в составе материала.

Строительный гипс рассматривался выше, при рассмотрении его влияния на растворимость извести. Модифицирование строительным гипсом позволяет получить смешанное гипсоизвестковое вяжущее, в котором каждый компонент

гидратирует по собственной схеме, не оказывая значительного влияния друг на друга. Гидратация гипса можно представить в виде уравнения реакции:

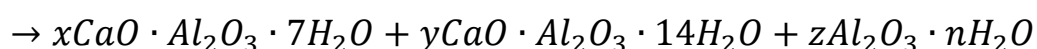
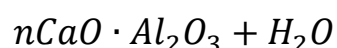


Распространенным методом модифицирования воздушной извести является использование добавки гидравлического вяжущего. В качестве гидравлического вяжущего чаще всего используют портландцемент в количестве до 15% масс. При твердении смеси вяжущих веществ помимо перекристаллизации гидроксида кальция и карбонатов образуется некоторое количество гидросиликатов кальция. Формирование гидросиликатов (в упрощенном виде) можно представить в виде уравнений реакций гидратации:



Наличие гидросиликатов кальция предопределяет повышение прочности, водостойкости и сокращение времени набора прочностных показателей. [143]

В существенно меньшем объеме, в качестве модификатора известкового вяжущего используется глиноземистый цемент. В результате гидратации глиноземистого цемента образуются гидроалюминаты кальция и гидроксид алюминия (гель глинозема). В общем виде процесс твердения можно представить следующим образом [24, 28, 77, 82,]:



Глиноземистый цемент относится к быстротвердеющим системам. Образующиеся алюминаты кальция способствуют быстрому набору пластической прочности, повышению водостойкости и конечной прочности модифицированного известкового камня. Помимо этого, образующийся гидроксид алюминия вступает в реакцию с известью. При этом образуются дополнительные гидроалюминаты кальция переменного состава.

Из перечня рассмотренных модификаторов, по мнению автора, наиболее перспективными являются соединения на основе алюминия, а именно алюминаты,

гидроалюминаты и гидроксиды алюминия. Причина выделения данных соединений заключается в особенностях гидратации алюминатов, в результате которой образуются минеральные структуры, не обладающие плотностью, подобной силикатным структурам. Помимо этого, формирующиеся гидроалюминаты подвержены реакции карбонизации [88, 138]. Образующиеся в процессе карбоалюминаты также не влияют значительно на свойства известкового камня. В этом ключе необходимо выделить гидроалюминаты и гидрокарбоалюминаты, которые могут использоваться в качестве модификаторов [64, 65, 97, 98]. При этом, в отличие от глиноземистого цемента указанные соединения могут быть синтезированы с меньшими энергозатратами. Для их получения в качестве сырьевой базы может быть использовано техногенное сырье (вторичная сырьевая база). [76, 151]

### **1.3 Обоснование получения модификатора известковых смесей**

#### **из солевого шлака**

Вторичные минеральные ресурсы являются ценным сырьем для различных отраслей промышленности. Зачастую, при правильной организации производства, отягощенного попутным продуктом, получаемое вторичное сырье не уступает по многим параметрам природному, а иногда и превосходит его. Как правило, технологический процесс организуется таким образом, чтобы обеспечить качество основного продукта, на качество попутного продукта и соответственно его свойства внимание обращают мало. Среди промышленных многотоннажных поставщиков вторичного минерального сырья необходимо выделить: химическую (минеральные удобрения, лесоперерабатывающая отрасль), металлургическую промышленности (в том числе черную, цветную и редкоземельную), энергетический комплекс (добыча топлива, энергетические станции), металлообрабатывающие предприятия. Говоря о использовании вторичной сырьевой базы, необходимо определить область промышленности, постоянно нуждающуюся в минеральных ресурсах. Такой областью является производство строительных материалов.

Вопросами переработки вторичных минеральных ресурсов занимались: П.П. Будников, П.И. Боженков, Ю.М. Бутт, А.В. Волженский, К.Э. Горяйнов, В.С. Лесовик, Элинзон М. и др. [22, 23, 36, 49, 176]

Производство строительных материалов позволяет вовлекать вторичное сырье в существующие технологические линии или создавать новые, ориентированные на выпуск продукции на основе техногенного сырья. На сегодняшний день применение некоторых видов попутных продуктов является обыденным и отлаженным технологическим процессом, к примеру использование шлаков черной металлургии при производстве портландцемента или в технологии минерального волокна. Однако, далеко не все накопленные и постоянно пополняемые попутные продукты нашли стабильную область использования. В числе таких продуктов – солевой шлак вторичной переплавки алюминия.

### **1.3.1 Отходы производства вторичного алюминия**

Алюминий является важным сырьевым материалом для различных отраслей промышленности, таких как машиностроение, транспорт, гражданское строительство и др. Основной сырьевой базой для производства является бокситовая руда (первичный алюминий) и алюминиевый лом или скрап (вторичный алюминий). [117]

Способов производства алюминия несколько, но самым распространенным является процесс Байера. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рисунке 6.

Химическую сущность процесса Байера можно изобразить следующей обратимой химической реакцией:



Прямая реакция характеризует процесс, происходящий при выщелачивании бокситовой руды, обратная реакция отражает процесс получения гидроксида алюминия при декомпозиции.

Природная руда подвергается предварительной механической обработке: дроблению и мокрому помолу. Далее происходит обработка полученного шлама

щелочью (выщелачивание). Зачастую процесс происходит в автоклаве. В ходе процесса выщелачивания образуется алюминат натрия и не растворимый в щелочи остаток – красный шлам. Алюминатный раствор очищают, охлаждают и направляют на декомпозицию, в ходе которой раствор разлагается на гидроксид алюминия и маточный раствор. Гидроксид алюминия отделяется от маточного раствора и поступает на кальцинацию, после которой получается готовый продукт – оксид алюминия. Оксид подается на электролитический передел.

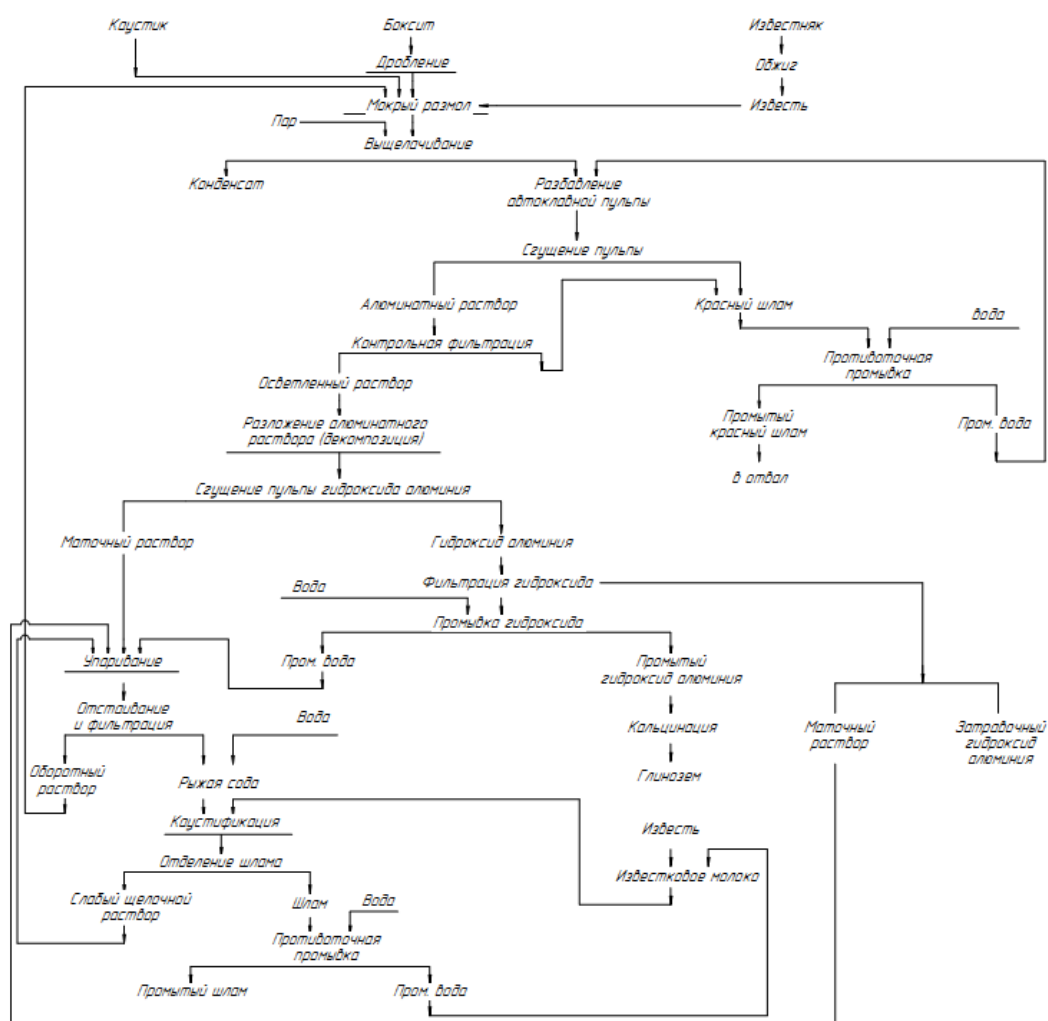


Рисунок 6 – Технологическая схема производства алюминия способом Байера

Помимо метода Байера широко используется метод спекания, который менее чувствителен к качеству исходного природного сырья. Если в методе Байера существует ограничение по содержанию кремния, то в методе спекания такого

ограничения нет. Принципиальная технологическая схема метода представлена на рисунке 7.

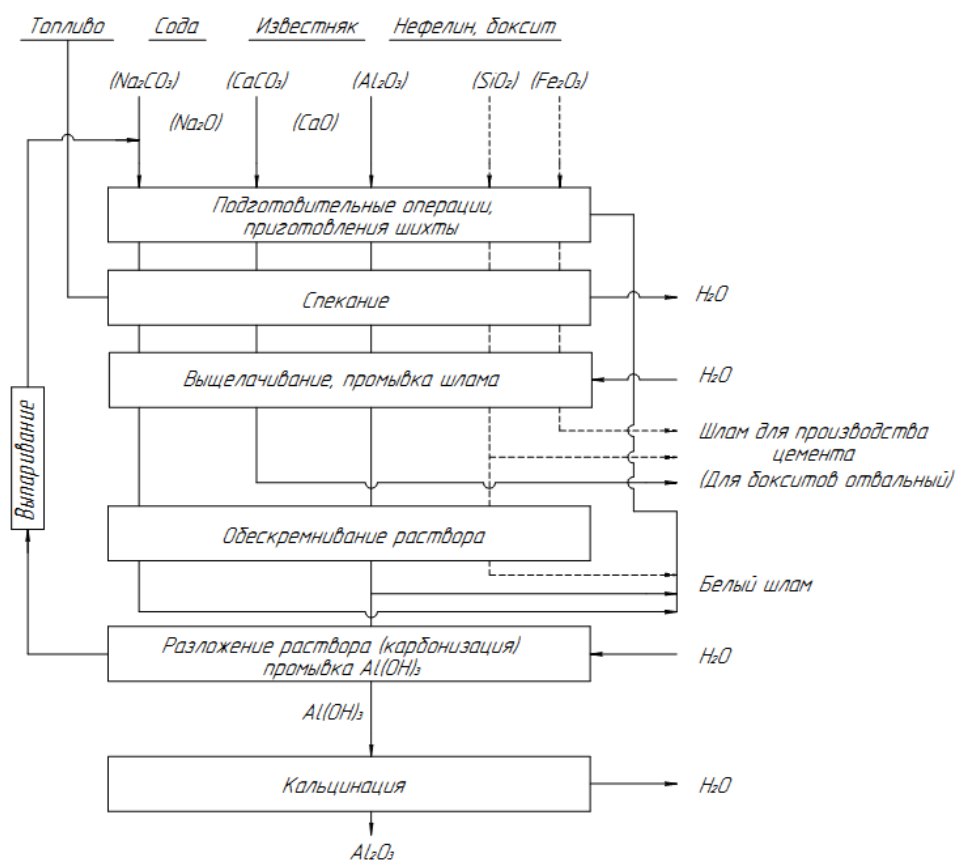


Рисунок 7 – Технологическая схема производства алюминия способом спекания

Основная идея метода заключается в переводе целевого алюминия в растворимое соединение – алюминат натрия, а вредную примесь кремния в малорастворимое в щелочах соединение – ортосиликат кальция ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). С этой целью исходное природное сырье подвергается спеканию совместно с содой и известняком. Далее процессу выщелачивания подвергается спек. В процессе выщелачивания в раствор переходят необходимые соединения алюминия и натрия, а кремний отделяется из раствора в виде силикатов кальция. Очищенный от кремния раствор подвергается карбонизации, в ходе которой образуется гидроксид алюминия. Далее гидроксид алюминия направляется на кальцинацию с получением глинозема.

Переработка природного глиноземистого сырья является энергоемким процессом, для получения 1 тонны алюминия из бокситовых руд затрачивается порядка 168000 МДж энергии. Помимо высокого энергопотребления в процессе переработки

бокситов образуются отходы – красный шлам, нефелиновый (белый) шлам. Количество красного шлама зависит от производительности комбината, с получением 1 тонны глинозема нарабатывается 1 тонна красного шлама. Данный отход создает колоссальную экологическую напряженность в регионах производства первичного алюминия. Существуют научные исследования по использованию красного шлама в технологии керамики, но в настоящее время крупнотоннажное применение его отсутствует. Нефелиновый шлам используется в технологии портландцемента, однако не повсеместно, его отвалы и хранилища также значительно влияют на экологию региона производства.

Указанные факторы являются причиной постоянного увеличения производства вторичного алюминия, доля которого в общем объеме достигает 30% [13, 19, 163, 174]. При производстве 1 тонны вторичного алюминия энергозатраты составляют порядка 11160 МДж, что позволяет значительно экономить энергоресурсы. Тем не менее данная технология также отягощается образованием отхода – солевого шлака. Доля солевого шлака может достигать 20 % от массы перерабатываемого материала [43, 52, 165].

Основным сырьем для производства вторичного алюминия является – скрап, материал, содержащий алюминий в металлическом виде. Сырье, содержащее алюминий не в металлической форме, а виде оксида – не пригодно для рециклинга. Принципиальная технологическая схема рециклинга приведена на рисунке 8.

После сортировки и предварительной обработки перерабатываемый материал направляется на заводы, где производится плавление скрапа, с получением алюминиевых сплавов. Ввиду химической активности алюминия, переплавка осуществляется в присутствии флюсов, позволяющих повысить качество получаемого металла. Наиболее распространенными флюсами являются хлориды:  $KCl$ ,  $NaCl$ , в зависимости от перерабатываемого материала применяются  $NaCl$ ,  $LiCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ , а также, применяют фториды:  $NaF$ ,  $CaF_2$ ,  $AlF_3$ . Основным назначением флюсов является предотвращение окисления алюминия, снятие оксидного слоя при термической переработке, увеличение вязкости расплава [44, 174].

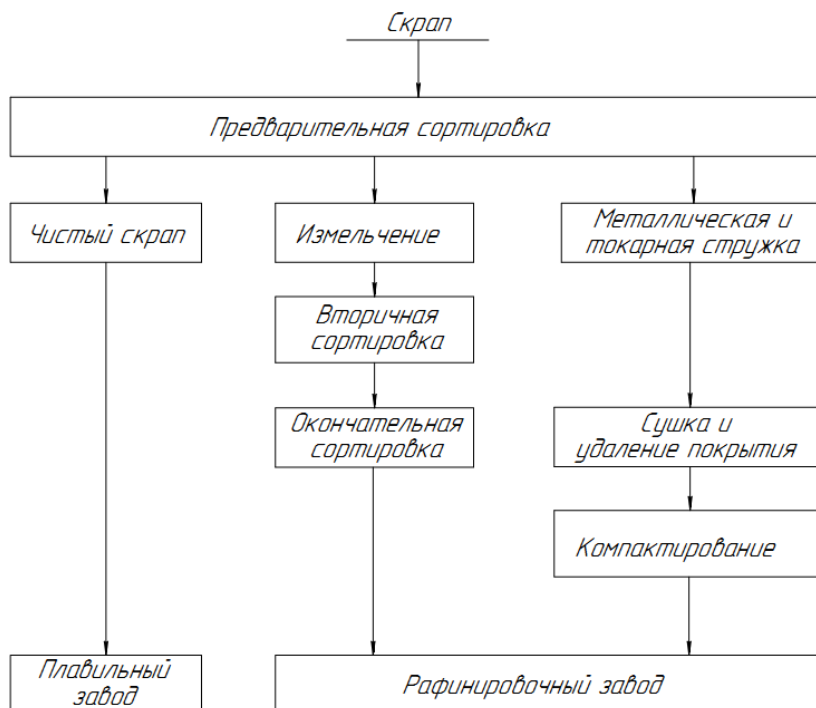


Рисунок 8 принципиальная схема рециклинга алюминия

В ходе плавления скрапа под флюсом, помимо целевого продукта образуется солевой шлак. Зачастую солевые шлаки не перерабатываются, а складываются в отвалах, при этом наносится значительный урон экологии региона. Солевая составляющая шлака обладает высокой растворимостью, вследствие этого происходит загрязнение плодородного грунта и соответственно грунтовых вод. Опасность представляют и тонкодисперсные частицы шлака, которые переносятся ветром на значительные расстояния. Также в состав шлака часто входят такие соединения как нитрид, карбид и сульфид алюминия. Данные соединения способны к гидролизу, вследствие чего в атмосферу выделяются аммиак, ацетилен, сероводород, пропан [53, 120, 143, 177].

Солевой шлак является сложным объектом для переработки ввиду значительной неоднородности химического и минерального состава. Помимо этого, осложняющим переработку фактором является отсутствие централизованного хранения. [79, 94, 109, 144, 146]

### 1.3.2 Использование солевого шлака в технологии строительных материалов

Как уже было отмечено, комплексное использование минерального сырья невозможно без предварительных исследований химического и минерального состава, определения температурных интервалов обработки и т.д. Определенный в результате предварительных исследований усредненный химический состав шлака, позволил провести анализ на предмет использования в технологии строительных материалов. [22, 61, 127, 166]

Химический состав шлака определялся стандартными методами количественного анализа и выражался в оксидной форме. Необходимо отметить, что химический и минеральный состав солевых шлаков определялся ранее, в том числе в рамках исследований, о которых пойдет речь ниже. Несомненно, химический и минеральный составы солевых шлаков с различных производств, полигонов и отвалов имеют некоторую общую или типичную картину, однако в зависимости от условий получения, а также вида и типа перерабатываемого сырья возможны вариации по примесям и доминирующим минералам. Ввиду этого, в рамках настоящей работы нецелесообразно приводить некоторый усредненный химический состав. Здесь и далее будут приведены данные по конкретному исследуемому шлаку, подробное описание свойств которого приведено в главе 2. Общие же рассуждения о рациональной области применения солевого шлака возможно транслировать на подобные отходы от переплавки алюминия, но с возможностью учета некоторых возможных характерных особенностей. В ходе первичного исследования был определен элементный состав четырех аликвот шлака. Данные химического анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав солевого шлака алюминия, % масс.

№ п/п	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	S
1	1,94	59,9	5,64	17,6	1,02	0,74	0,51	0,22	0,25	0,86
2	7,57	51,5	5,18	14,4	1,58	1,34	0,60	0,27	0,26	0,012
3	1,51	71,9	4,37	9,47	0,98	0,17	0,19	0,15	0,41	0,023
4	1,62	52,2	2,62	20,5	1,42	1,03	0,39	0,18	0,15	<0,01

Непосредственно перед выполнением и проведения предварительных поисковых исследований целесообразно классифицировать исследуемый материал на основе его химического состава. Подобная классификация приведена в работе [22]. За численный классификационный признак предлагается использовать коэффициент основности  $K_{\text{осн}}$ , определяемый по формуле 2.

$$K_{\text{осн}} = \frac{[(CaO + 0,93 \cdot MgO + 0,59 \cdot K_2O + 0,9 \cdot Na_2O) - (0,55 \cdot Al_2O_3 + 0,35 \cdot Fe_2O_3 + 0,7 \cdot SO_3 + 1,28 \cdot CO_2 + 1,33 \cdot P_2O_5)]}{0,93 \cdot (SiO_2 + 0,62 \cdot Ti_2O_3 - 0,83 \cdot Fe_2O_3)} \quad (2)$$

Значение представленного коэффициента позволяет сделать вывод о химической активности материала и соответственно рациональных областях его использования. Исследуемый шлак по величине коэффициента основности  $K_{\text{осн}}=4$ , классифицируется как ультракислый. В рамках данной классификации химической активности техногенного сырья значение коэффициента основности выше 1,2 позволяет предположить наличие вяжущих свойств, и соответственно возможность применения материала в виде самостоятельного вяжущего или в виде активной минеральной добавки. Интервал значений коэффициента 0,8-1,2 позволяет допустить использование материала совместно с высококальциевым компонентом, например, в технологии автоклавных материалов. Но ввиду высокой кислотности исследуемого шлака подобный материал целесообразно использовать в технологии керамики, стекла, ситаллов и т.д., что предполагает высокотемпературную обработку.

Представленные рассуждения о возможных технологиях переработки солевого шлака находят подтверждение в литературных источниках и патентных документах.

***Использование солевого шлака в технологии строительной керамики.*** Работами по использованию солевого шлака в технологии строительной керамики занимались Абдрахимова В.З., Абдрахимовой Е.С. Денисова Д.Ю. и др., предложившие использовать шлак в качестве компонента шихты [2, 3, 38, 55-60, 75]. С этой целью к традиционным материалам – легкоплавким глинам добавлялся обожжённый при 950<sup>0</sup>С солевой шлак в количестве до 35% масс. В данном случае

обожжённый шлак выполняет роль отощающей добавки. В результате температурной обработки солевого шлака происходит обогащение шлакового материала по оксиду алюминия. Техническим результатом является повышение прочностных показателей, огнеупорности, морозостойкости. Принципиальная технологическая схема изготовления керамического кирпича с использованием солевого шлака приведена на рисунке 8.

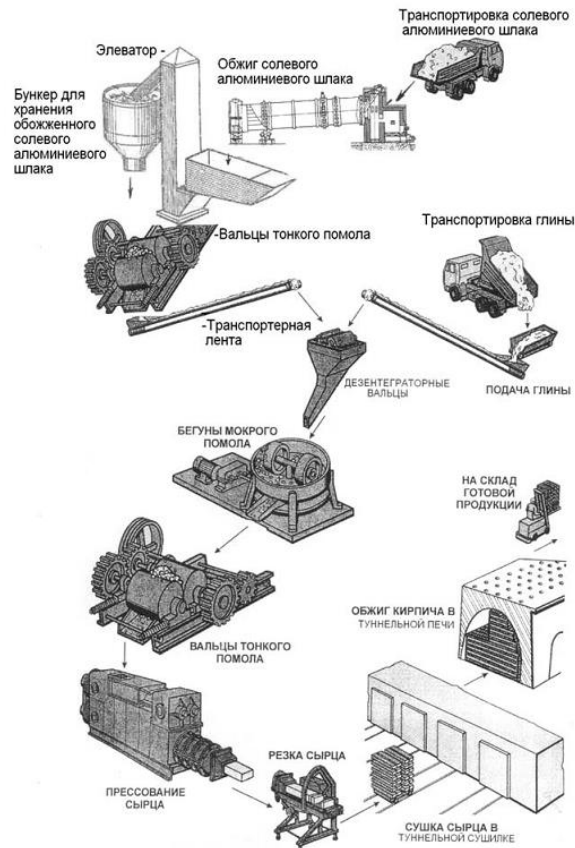


Рисунок 8 – Технологическая схема производства керамического кирпича

Основные переделы предложенного технологического процесса:

1. транспортировка солевого шлака до технологической линии;
2. обжиг во вращающейся печи;
3. изготовление шихты на основе легкоплавкой глины и обожжённого шлака;
4. формовка пластическим способом;
5. термическая обработка сырца (сушка, обжиг).

Строительно-технические свойства полученных образцов кирпича приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Заявленные строительно-технические свойства керамического кирпича, полученного с использованием солевого шлака

Показатель	Диапазон численных значений показателя для различных составов
Предел прочности при сжатии, МПа	17,4 – 21,0
Предел прочности при изгибе, МПа	3,4 – 4,8
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1640 – 1820
Усадка, %	6,7 – 7,8
Морозостойкость, циклы	75 – 81
Термостойкость, циклы	7 – 12
Кислотостойкость, %	91,5 – 95,2

Среди недостатков предложенной технологии применения солевого шлака стоит отметить высокую вероятность высолообразования на поверхности керамического изделия, а также недостаточная по объему сырьевая база, что будет являться сильным сдерживающим фактором, особенно для крупнотоннажного производства керамического кирпича.

Помимо стеновых керамических материалов авторами предложена технология получения композиционных материалов специального назначения в частности – кислотоупоров с использованием солевого шлака. [4, 8, 9]. Материал предлагается изготавливать по технологии керамических стеновых изделий, описанной выше. Строительно-технические свойства полученных образцов кислотоупоров приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Заявленные строительно-технические свойства кислотоупоров полученных с использованием солевого шлака

Показатели	Диапазон численных значений показателя для различных составов
Морозостойкость, циклы	58 – 72
Предел прочности при сжатии, МПа	57 – 73
Термостойкость, циклы	7 – 17
Кислотостойкость, %	97,2 – 98,1

Также авторами изучен вопрос получения кислотоупорного материала на основе солевого шлака с использованием в качестве связующего вещества – жидкое стекло. Керамическую массу готовили из смеси оптимального состава: обожжённый солевой шлак 80%, масс. 20% жидкое стекло. Формовочная влажность – 18-22%. Образцы изготавливались пластическим методом. Полученные образцы – сырцы подвергались термообработке при температуре 1150<sup>0</sup>С. Достижимый технический результат – получение композиционного материала с показателем кислотоупорности 98,3% при температуре обжига не превышающей 1150<sup>0</sup>С. Строительно-технические свойства полученного композита приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Заявленные строительно-технические свойства кислотоупоров на основе жидкого стекла полученных с использованием солевого шлака

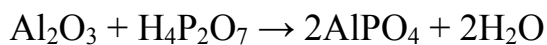
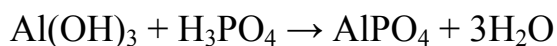
Показатели	Численное значение показателя
Предел прочности при сжатии, МПа	58
Водопоглощение, %	5
Термостойкость, циклы	5
Кислотостойкость, %	98,3

Как и в предыдущих случаях сдерживающим фактором по применению данной технологии является недостаточная по количеству сырьевая база.

**Использование солевого шлака в технологии огнеупоров.** Известна технология получения жаростойкого композита на основе фосфатного вяжущего, твердеющего за счет реакций гидратации и нейтрализации [7, 10, 11, 12, 72]. Жидкостью затворения является раствор ортофосфорной кислоты или её производные.

Принимая во внимание химический состав солевого шлака, можно сделать вывод о его пригодности в качестве сырьевого компонента ввиду высокого содержания (более 50% в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) соединений алюминия, а также наличие других активных к действию кислоты компонентов.

Твердение вяжущей системы на основе оксида и гидроксида алюминия происходит по следующим реакциям:



В ходе реакции нейтрализации образуются труднорастворимые фосфаты алюминия. Образование нерастворимых фосфатов возможно не только в присутствии алюминия, но и ряда других оксидов: CuO, ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Экспериментальная часть исследований заключалась в изготовлении образцов огнеупорного бетона. Вяжущей частью смеси являлись обожжённый солевой шлак и ортофосфорная кислота. Отмечено, что для получения высоких механических показателей полученную смесь необходимо подвергнуть термообработке при температуре 500<sup>0</sup>C.

В развитии вышеописанной работы предложена вяжущая композиция, состоящая из обожжённого солевого шлака (ОСШ), пиритных огарков (ПО) и ортофосфорной кислоты (водный раствор 70%, масс.) [152]. Также в составах использовались шамотный щебень (ШЩ), шамотный песок (ШП), высокоглиноземистый песок (ВП). Выполнено исследование влияния температуры термообработки на основные строительно-технические свойства материала. Исследованные составы, температурные интервалы и свойства полученного композита приведены в таблицах 5, 6.

Таким образом показана принципиальная возможность использования солевого шлака в составе фосфатных связок. Однако данные исследования нуждаются в продолжении и серьезных дополнениях, связанными с необходимостью изучения кинетики формирования композита на основе фосфатного связующего. Автором настоящей работы проведены в рамках поисковых исследований лабораторные эксперименты по получению строительных растворов на основе вяжущего фосфатного твердения.

Процесс взаимодействия солевого шлака с раствором ортофосфорной кислоты протекает весьма бурно, что связано с наличием активных соединений алюминия.

При этом происходит выделение значительного количества газовой фазы, приводящее к вспучиванию системы.

Таблица 5 – Составы жаростойких бетонов фосфатного твердения, полученных на основе обожженного солевого шлака, на 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси.

Наименование материала, кг	Состав №1	Состав №2
Пиритные огарки, кг	90	90
Солевой шлак обожжённый, кг	350	350
Шамотный щебень, кг	750	780
Шамотный песок, кг	650	680
Раствор ортофосфорной кислоты, кг	260	280

Таблица 6 – Физико-термические параметры жаростойких бетонов фосфатного твердения полученных на основе обожженного солевого шлака

№ состава	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа. Температура обработки, °С					Термостойкость, циклы
		7 суток твердения	500	800	1200	1400	
1	2010	4,5	43,1	45,3	46,2	45,1	30
2	2100	5,9	44,6	49,2	50,5	51,5	35

Фундаментальные исследования, посвященные формированию растворов на основе фосфатных вяжущих, говорят о необходимости контроля скорости прохождения реакции образования фосфатов [89, 137]. Дальнейшие экспериментальные исследования должны быть направлены на поиск оптимальных депрессирующих компонентов, позволяющих получить материал с необходимыми строительно-техническими свойствами, но с меньшими энергетическими затратами. Сдерживающим фактором использования данной технологии является неоднородность химического и минерального состава солевого шлака. Предложенная исследователями термообработка, несомненно, положительно повлияет на однородность состава, но также приведет к дополнительным энергетическим затратам.

**Использование солевого шлака в технологии заполнителей.** Известна технология получения пористого заполнителя с применением солевого шлака от переплавки алюминия [5]. Получаемый материал является аналогом керамзита. Основными сырьевыми материалами являются: солевой шлак от переплавки алюминия, легкоплавкая глина, жидкое стекло, хлорид натрия. Как известно, при изготовлении материалов подобного рода необходимо довести сырьевую шихту до оптимального пиропластического состояния, при этом согласовав процесс достижения оптимальной вязкости с выделением газовой фазы. Выделяющаяся газовая фаза способствует формированию пористой структуры заполнителя. В данном случае солевой шлак по задумке авторов должен являться материалом, обеспечивающим не только необходимый фазовый состав заполнителя, но и источником газовой фазы. Жидкое стекло в данной технологии является компонентом, обеспечивающим необходимую вязкость. Из сырьевой смеси изготавливались гранулы сырцы, которые доводились до необходимой формы и размера в печном грануляторе, при температуре 350-400<sup>0</sup>С. Далее гранулы подвергались обжигу в электрической печи при температуре 850-950<sup>0</sup>С. Составы некоторых сырьевых смесей для получения поризованного заполнителя, а также некоторые физико-механические характеристики полученного заполнителя приведены в таблицах 7, 8.

Недостатком данной технологии также является отсутствие значительного количества сырья.

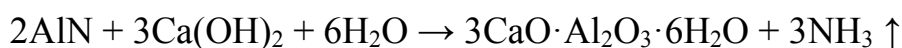
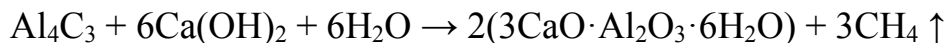
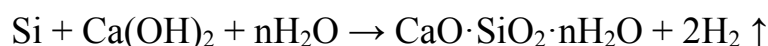
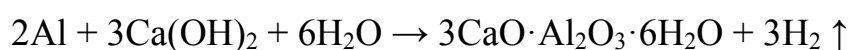
Таблицы 7 – состав шихты для производства пористого заполнителя

Наименование материала	Состав №1	Состав №2	Состав №3	Состав №4
Хлорид натрия, % масс.	1	3	5	7
Жидкое стекло, % масс.	65	55	45	35
Бейделлитовая глина, % масс.	15	17	20	23
Солевой шлак	19	25	30	35

Таблица 8 – Некоторые физико-механические показатели пористого заполнителя

Наименование показателя	№ состава			
	1	2	3	4
Предел прочности при раскалывании, МПа	1,45	1,52	1,58	1,11
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	310	320	340	350

**Использование солевого шлама в технологии ячеистых бетонов.** Известна технология применения солевых шлаков в технологии ячеистых бетонов, в качестве газообразующего компонента [70, 94]. Предложенная технология переработки шлама в газообразователь аналогична технологии получения сталей раскислителей. Шлак предлагается измельчать до удельной поверхности более 2000см<sup>2</sup>/г (помол в шаровой мельнице). Газообразующая способность материал проявляется в щелочной среде, описывается следующими химическими реакциям:



Полученный таким образом газообразователь вводился в количестве 0,1-5 % масс в сырьевую смесь для получения газобетона. В таблицах 9, 10 приведены составы сырьевых смесей для получения газобетона, также результаты испытаний образцов полученного материала в сравнении с традиционным газообразователем пудра алюминиевая ПАП-1.

Таблица 9 – составы сырьевых смесей для получения газобетона

Наименование материала		Состав №1	Состав №2	Состав №3
Портландцемент, % масс.		18,5	42	33,3
Известь не гашеная, % масс.		19,8	-	11,1
Кварцевый песок молотый, % масс		61,8	58	55,6
Газообразователь, % масс.	Пудра алюминиевая (ПАП-1)	0,06	0,11	0,11
	Солевой шлак молотый (СШМ)	1,85	2	2

Таблица 10 – Результаты испытаний образцов газобетона.

№ состава	Тип газообразователя	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа
1	ПАП-1	750	3,5
	СШМ	749	3,37
2	ПАП-1	700	3,52
	СШМ	686	3,41
3	ПАП-1	547	1,46
	СШМ	555	1,49

Предложенная технология обладает рядом недостатков, среди которых необходимо выделить возможность высолообразования на поверхности изделия из газобетона. Помимо этого, на газотворную способность полученного газообразователя сильное влияние будет оказывать содержание оксида алюминия, способного на щелочной гидролиз. Следовательно, при использовании данного газообразователя в технологии ячеистого бетона, будет недостаточно щелочной составляющей, образующейся в результате гидратации извести или портландцемента и необходимо использование гидроксидов натрия и калия для полного прохождения реакции выделения водорода. Также стоит отметить нестабильность минерального и химического состава шлака, что неизбежно окажет влияние на постоянство качества получаемого газообразователя и соответственно газобетона. И в заключении к недостаткам данного метода следует отнести необходимость получения достаточно узкого интервала гранулометрического состава, в противном случае получаемый ячеистый бетон не будет обладать однородной структурой.

### **1.3.3 Предпосылки получения добавки гидрокарбоалюмината натрия путем переработки солевого шлака**

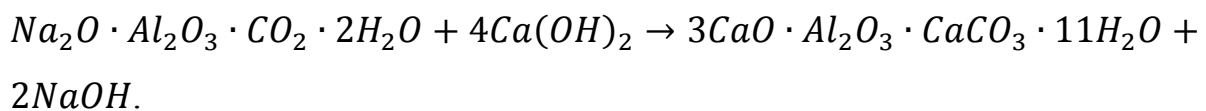
Поводя итог критическому анализу существующих методов применения солевого шлака в строительных технологиях, можно отметить, что рациональной областью его применения может являться производство химических добавок - модификаторов. В качестве предпосылок для использования исследуемого

техногенного сырья необходимо отметить, что область химических добавок для известковых смесей не является крупнотоннажной, т.е. не требует значительных запасов сырья. В качестве сырьевой базы могут быть использованы небольшие полигоны хранения, а также малотоннажные линии рециклинга алюминия. Кроме того, добавка-модификатор как готовый продукт в виде порошкообразного материала может транспортироваться по регионам, что экономически целесообразно т.к. расход их в смесях как правило, не превышает 5% от массы используемого вяжущего вещества. Технология получения модификатора может реализовываться различными путями. Прежде всего, опираясь на значение коэффициента основности возможно получение активных соединений алюминия используя высокотемпературную обработку (спекание). Таким образом могут быть получены алюминаты кальция различной основности, а также аморфные соединения (стекла) которые обладают собственной гидравлической активностью или пуццолановой активностью [31, 34, 80, 81, 90, 134, 180]. Данное направление является весьма перспективным, известны работы по получению аморфных алюминатов кальция, соответствующих химическому составу майенита [182, 184, 185, 188]. Подобный материал должен обладать как собственной гидравлической активностью, так и пуццолановой активностью. Из предполагаемых недостатков данной технологии стоит отметить сложность обеспечения однородности химического состава расплава для получения аморфного вещества, поскольку исходное сырье техногенное. Также сдерживающим фактором может явиться необходимость обеспечения высокой температуры, что прогнозируется по первичным данным химического и минерального составов.

Помимо высокотемпературной обработки соединения алюминия могут быть получены методами выщелачивания, по аналогии с методом Байера. Используя данный подход, предполагается обработка шлака растворами щелочи (NaOH, KOH) или кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Выбор реагента для выщелачивания необходимо выполнять, ориентируясь на химический и минеральный состав, а также по результатам лабораторных исследований. Первичной задачей организации данной технологии является получение алюминатного раствора, содержащего

минимальное количество примесей, а также достаточно устойчивым для осуществления необходимых технологических операций (фильтрация, репульпация и т.д.). Таким методом возможно получение алюминатов и карбоалюминатов натрия и калия, обладающих пуццолановой активностью и, следовательно, потенциально могут являться эффективными модификаторами известкового вяжущего.

В качестве такого модификатора может быть предложен гидрокарбоалюминат натрия (ГКАН), способный реагировать с гидроксидом кальция в известковом растворе по уравнению:



В результате, появляющиеся в пространстве между зёрнами извести новообразования гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК), способствуют ускоренному набору пластической прочности известковых смесей и при этом незначительно влияют на величину средней плотности получаемого композита, обеспечивая неизменность прочности и паропроницаемости известкового камня, требуемых по условиям эксплуатации.

С учетом вышеизложенного сформулированы цель и задачи исследования, а также научная гипотеза, отражающая основной принцип и сущность разработки.

**Рабочая гипотеза:** Улучшение технологических и эксплуатационных свойств отделочных материалов на основе воздушной извести достигается путем модификации смесей добавкой ГКАН, полученной в результате переработки солевого шлака и способной вступать в обменную реакцию с гидроксидом кальция, значительно ускоряя процесс формирования структуры, обеспечивающей требуемые прочность и паропроницаемость.

## **Выводы по главе 1**

На основе анализа и обобщения информации, содержащейся в технической литературе, а также результатов предварительных экспериментов:

- установлены причины преждевременного разрушения отделочных слоев и конструктивных частей исторических и современных зданий;
- показано, что одной из причин снижения долговечности фасадов зданий является использование строительных растворов на основе цемента и гипса, не обладающих достаточной паропроницаемостью, а также характеризующихся прочностью, превышающей прочность основания;
- сделан вывод о приоритетности применения в качестве отделочных составов строительных растворов на основе воздушной извести;
- предложены методы улучшения технологических свойств растворных смесей на основе извести с сохранением необходимых эксплуатационных характеристик;
- обоснован по выбор химической природы модификатора известковых смесей, и предложена сырьевая база в виде техногенных отходов для его производства.

## **2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **2.1 Методы исследований и применяемое оборудование**

Для решения поставленных задач проводился выбор методов исследования. Используемые методики подразделяются на стандартные и научные. Стандартные методы описаны в соответствующих нормативных документах (перечень методов приведен ниже). Выбор производился в связи с необходимостью определения показателей качества используемых материалов (стандартная консистенция, плотность, прочность на сжатие и т.д.). Выбор научных методов исследования обусловлен необходимостью определения фазового состава материалов, химического состава, получения представления о микроструктуре, регистрации тепловых эффектов химических реакций.

В работе применялись методы исследований, основанные на регистрации эффектов, возникающих при взаимодействии вещества с рентгеновским излучением, а также потоком электронов. На этих эффектах основаны следующие методы исследования: рентгенофлуоресцентный анализ, энергोलюминисцентный анализ, электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия.

#### **2.1.1 Стандартные методы исследования**

**Определение паропроницаемости.** Показатель паропроницаемости устанавливался согласно методике: ГОСТ 25898-2012 «Материалы и изделия строительные. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию».

**Определение прочности на сжатие.** Определение прочности при сжатии образцов штукатурных составов проводилось согласно методикам ГОСТ Р 58767-2019 «Растворы строительные. Методы испытаний по контрольным образцам»

**Определение показателей качества строительной извести.** ГОСТ 22688-2018 «Известь строительная. Методы испытаний.» п. 4.1, 4.6.

**Определение показателей качества строительного гипса.** ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний», п. 5, 6, 7.

**Определение показателей качества глиноземистого цемента.** ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка» п. 6, 8 (с изменениями ГОСТ 969-2019 п. 9.3).

**Определение показателей качества кварцевого песка.** ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний», п. 3, 5.1, 8.2, 9.1, 9.2.

### 2.1.2 Нестандартные методы исследования

**Определение пластической прочности.** Пластическая прочность смеси оценивалась с использованием конического пластометра Ребиндера, схема которого представлена на рисунке 9 [31, 160].

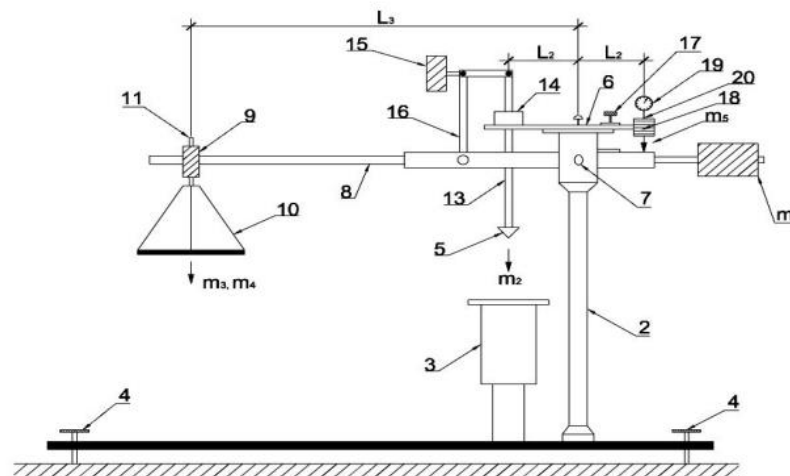


Рисунок 9 – Схема конического пластометра Ребиндера

Прибор состоит из платформы 1, на которой смонтированы опорные стойки 2, регулировочные винты 4 и вертикально подвижный (винтовой) предметный столик 3, соединённые друг с другом горизонтальной опорной плитой 6, шарнирно установленное в стойках сборное коромысло 8, с одной стороны которого имеется лимб 9 и подвешена передвижная каретка 11 с чашей для гирь 10, а с другой стороны расположен блок противовесов 12, а также конический индентор 5 с механизмом его привода 14 и противовесом индентора 15, и установленный на горизонтальной опорной площадке 18 индикатор 19.

Принцип работы прибора основан на определении усилия необходимого для

погружения металлического конуса с заданным углом  $45^\circ$  при вершине в исследуемую смесь на фиксируемую глубину. Заданная глубина фиксируется индикатором часового типа. Пластическая прочность  $P_m$  вычислялась по формуле 3:

$$P_m = K_a \cdot \frac{G}{h^2} \quad (3)$$

где  $K_a$  – коэффициент, зависящий от угла конуса (угол  $45^\circ$ ,  $K_a=0,214$ );

$G$  – сила, действующая на конус, Н;

$h^2$  – глубина погружения конуса в смесь, мм.

**Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)** основан на регистрации и оценки характеристического рентгеновского излучения и позволяет установить однозначную связь между длиной волны этого излучения с порядковым номером химического элемента. [1, 16, 46]

Пробоподготовка для проведения анализа заключается в измельчении исследуемого материала до размера частиц порядка 20 мкм, с целью повышения однородности. В случае необходимости изучения микроструктуры образца анализу подвергается фрагмент (скол, обломок) исходной пробы. Полученный порошок помещается на предметный столик (рисунок 10) и устанавливается в камеру микроскопа, в которой создается вакуум ( $10^{-3} - 10^{-4}$  Па).



Рисунок 10 – Общий вид предметного столика

Производится либо фокусировка на интересующую область образца, либо включается режим сканирования электронным лучом для получения интегральной характеристики всего образца, далее производится накопление спектра.

Программное обеспечение производит расчет количественного содержания элементов и формирует отчет.

### **Атомная спектроскопия. Эмиссионный спектральный анализ.**

Эмиссионный спектральный анализ основан на эффекте возбуждения атомов исследуемого вещества путем введения его в плазму электрического разряда. При этом происходит испускание кванта электромагнитного излучения. В результате регистрации испускаемого излучения формируется атомный спектр. По положению спектральных рефлексов, а также по их интенсивности проводится качественный и количественный анализ.

**Порошковая дифрактометрия.** Метод анализа основан на эффекте дифракции рентгеновского излучения на электронных оболочках атомов кристаллических структур. [25, 33, 133, 178]

В настоящем исследовании использовался порошковый дифрактометр D2 PHASER (Bruker), в котором реализована геометрическая конфигурация Брегга-Брентано (рисунок 11), позволяющая количественно регистрировать фотоны рентгеновского излучения (интенсивность) и формировать дифракционную картину (спектр), представляющую зависимость угла рассеивания ( $2\theta$ ) от интенсивности (Counts – количество импульсов в точке.).

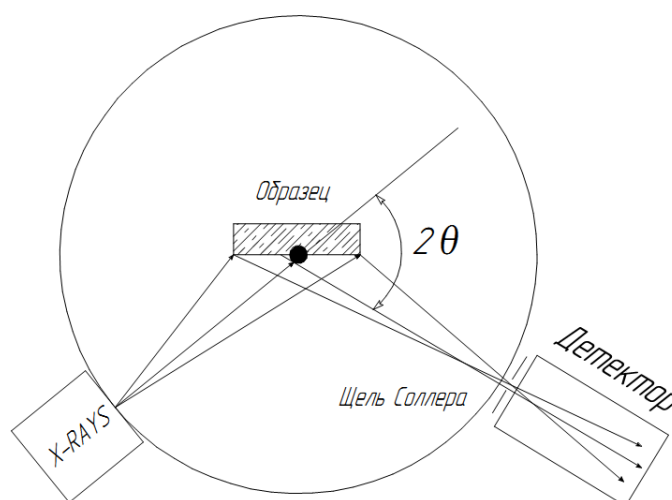


Рисунок 11 – Геометрическая конфигурация дифрактометра Брегга-Брентано

Пример получаемых спектров представлен на рисунке 12.

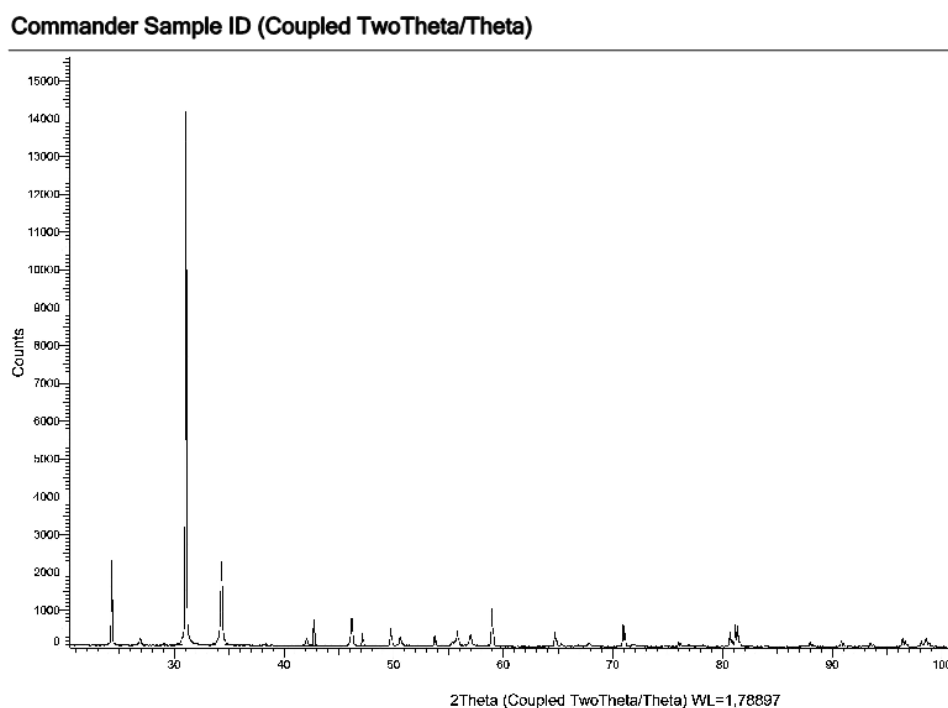


Рисунок 12 – Общий вид рентгенограммы

Полученные спектры на первом этапе обрабатывались с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA (Bruker ASX), а на втором этапе с использованием программного обеспечения TOPAS (Bruker ASX). В программе реализован метод уточнения Ритвельда – минимизирование отклонения экспериментальной и модельной рентгенограммы. Данный подход позволяет рассчитывать достоверность присутствия фазы в пробе, а также проводить количественную оценку.

**Реометрия.** В диссертационном исследовании для определения вязкоупругих характеристик строительных смесей использована последняя схема, реализованная в ротационном реометре Physica MCR 102. Данный прибор позволяет строить графические зависимости вязкости исследуемых материалов от времени. [135]

Технические характеристики использованного в диссертационном исследовании лабораторного оборудования подробно представлены в Приложении 1.

## 2.2 Материалы для проведения исследований

При выполнении экспериментальных исследований использовались следующие материалы:

### 2.2.1 Вяжущие материалы

**Известь строительная воздушная** по ГОСТ 9179-2018, производитель ООО «ПРИДОНХИМСТРОЙ ИЗВЕСТЬ», г. Россошь.

Входной контроль:

1. Влажность извести,  $W = 0,32\%$
2. Содержание активных  $\text{CaO}+\text{MgO}$  (%),  $A = 70,8\%$

**Известь негашеная** по ГОСТ 9179-2018, производитель ООО «ПРИДОНХИМСТРОЙ ИЗВЕСТЬ», г. Россошь.

Входной контроль:

1. Содержание активных  $\text{CaO}+\text{MgO}$  (%),  $A = 87\%$

**Гипс строительный** по ГОСТ 125-2018, производитель ООО «Пешеланский гипсовый завод».

Входной контроль:

1. Тонкость помола, ГОСТ 23789-2018, п. 5. Остаток на сите №02  $m = 8,3\text{г}$ . Вид гипсового вяжущего среднего помола.
2. Сроки схватывания, ГОСТ 23789-2018, п. 6. Начало схватывания 8,30 мин, конец схватывания 12,00 мин. Вид гипсового вяжущего нормальнотвердеющий.
3. Предел прочности при изгибе, сжатии, ГОСТ 23789-2018, п. 7. Среднее значение предела прочности при изгибе  $R_{\text{изг}}=3,2$  МПа, среднее значение предела прочности при сжатии  $R_{\text{сж}}=6,7$  МПа. Фактическая марка гипсового вяжущего Г-6.

**Глинозёмистый цемент** по ГОСТ 969-2019, производитель ОАО ПМЦЗ (Пашийский Metallургическо-цементный завод). Маркировка ГЦ-40.

Входной контроль:

1. Сроки схватывания, ГОСТ 30744-2001, п. 6. Установлено начало схватывания 55 мин. Конец схватывания не устанавливался.
2. Предел прочности при сжатии, ГОСТ 30744-2001, п. 8, с изменениями ГОСТ 969-2019 п. 9. 3. Среднее значение предел прочности при сжатии в возрасте 1 сутки  $R_{сж}=23,4$  МПа, в возрасте 3 суток  $R_{сж}=41,5$  МПа.

### 2.2.2 Заполнители и наполнители

**Песок кварцевый** по ГОСТ 8736-2014, производитель ООО «Ремикс».

Входной контроль:

1. Установлена насыпная плотность песка 1540 кг/м<sup>3</sup>.
2. Установлена истинная плотность песка 2620 кг/м<sup>3</sup>.
3. Расчётное значение пустотности 41%.
4. Результаты определения зернового состава приведены в таблице 11, кривая просеивания приведена на рисунке 13.

По результатам определения зернового состава рассчитан модуль крупности  $M_{кр} = 2,55$ , песок соответствует группе крупный.

Таблица 11 – Результат определения зернового состава песка

Наименование остатка	Остатки, % по массе, на ситах					Проход через сито с сеткой № 016, % по массе
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частный	5,04	23,48	15,15	38,24	14,01	4,08
Полный	5,04	28,52	43,67	81,91	95,92	-

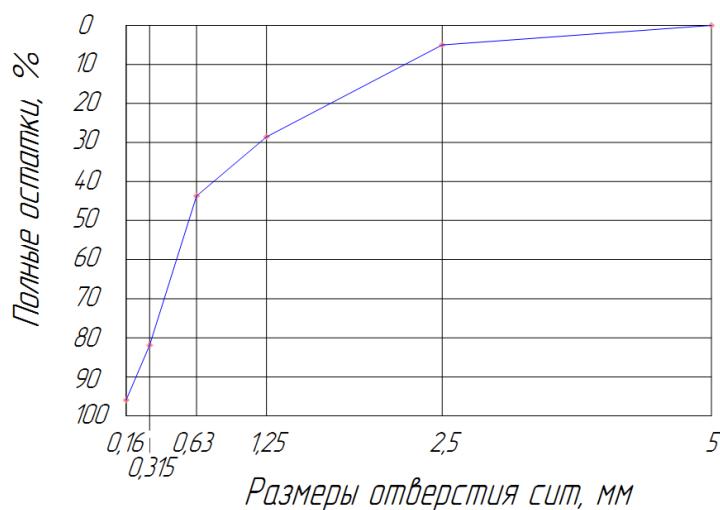


Рисунок 13 – Кривая просеивания песка

5. По результатам анализа содержание пылеватых и глинистых частиц составляет 1,6% по массе.

**Минеральный порошок МП-1**, по ГОСТ Р 52129-2003, поставщик/изготовитель АО «Лентехстором».

Входной контроль осуществлялся по паспорту. Основные показатели и характеристики материала представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики минерального порошка МП-1

Наименование показателя	МП-1
Зерновой состав:	
проход через сито 1,25 мм, % по массе	Не менее 100
проход через сито 0,315 мм, % по массе	Не менее 90
проход через сито 0,071 мм, % по массе	От 70 до 80
Пористость общая, %	не более 35
Влажность, % по массе	не более 1,0

Минеральный состав порошка определялся методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма материала представлена на рисунке 14.

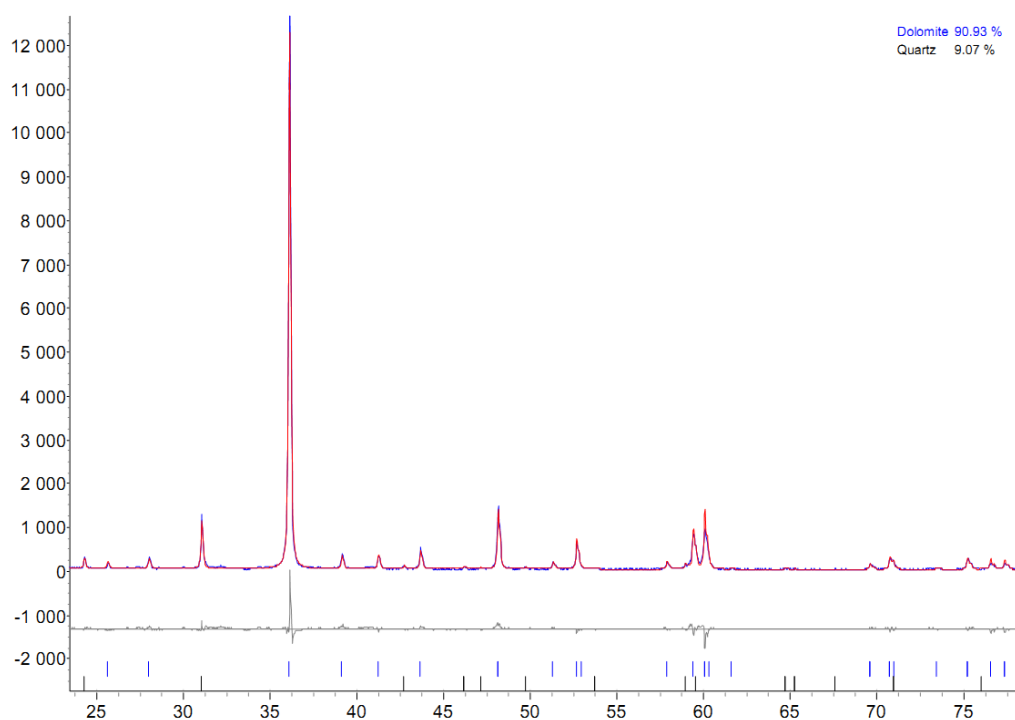


Рисунок 14 Рентгенограмма минерального порошка МП-1

Результаты анализа представлены в таблице 13.

Таблица 13 результаты количественного анализа методом Ритвельда

Минеральная фаза	%, масс. расчётные значения
Доломит Ca,Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	91
Кварц	9

### Активная минеральная добавка

Метакаолин по ТУ 5729-097-12615988-2013, производитель ЗАО «Пласт Рифей», маркировка МКЖЛ-1.

Входной контроль по паспорту. Характеристики материала представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Физико-химические параметры метакаолина

Наименование параметров	Сорт – МКЖЛ-1
Массовая доля оксида алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), % не менее	41,0
Массовая доля оксида железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), % не более	0,7
Потери при прокаливании (при 1000°С), % не более	1,5
Массовая доля остатка на сетке №008, % не более	0,2
Массовая доля остатка на сетке №004, % не более	3,0
Степень аморфизации каолина (по исчезновению на дифрактограммах максимальных отражений каолинита 7,15-7,20; 3,57-3,58; 2,55-2,57)	отсутствует
Пуццолановая активность (мг Са(ОН) <sub>2</sub> /г Метакаолина), не менее	1300
Координата цвета L* CIELAB (светлота) (ИСО 787/1) (C/2°), % не менее	94,5
Белизна по CIE W(%), (ИСО 11476) (C/2°), % не менее	55
Белизна (R <sub>457</sub> ) (ИСО 2470-77), % не менее	79
Концентрация водородных ионов (рН) 10% водной суспензии, в пределах	5-6
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> в пределах	250-350
Содержание влаги, % не более	1,0

### 2.2.3 Солевой шлак

Визуально солевой шлак представляет собой полидисперсный сыпучий материал. Общий вид представлен на рисунке 15.

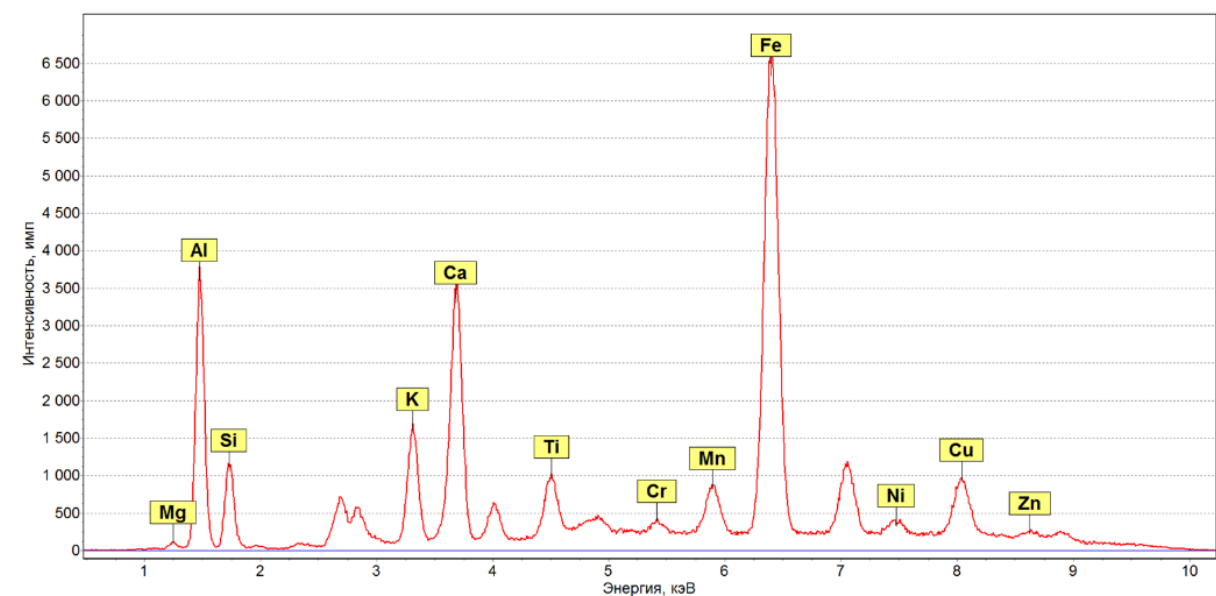


Рисунок 15 – Общий вид солевого шлака

Для исследуемого материала выполнялось определение следующих показателей: химический (элементный) состав, минеральный состав, диапазон температур спекания и плавления, наличие гидравлической активности.

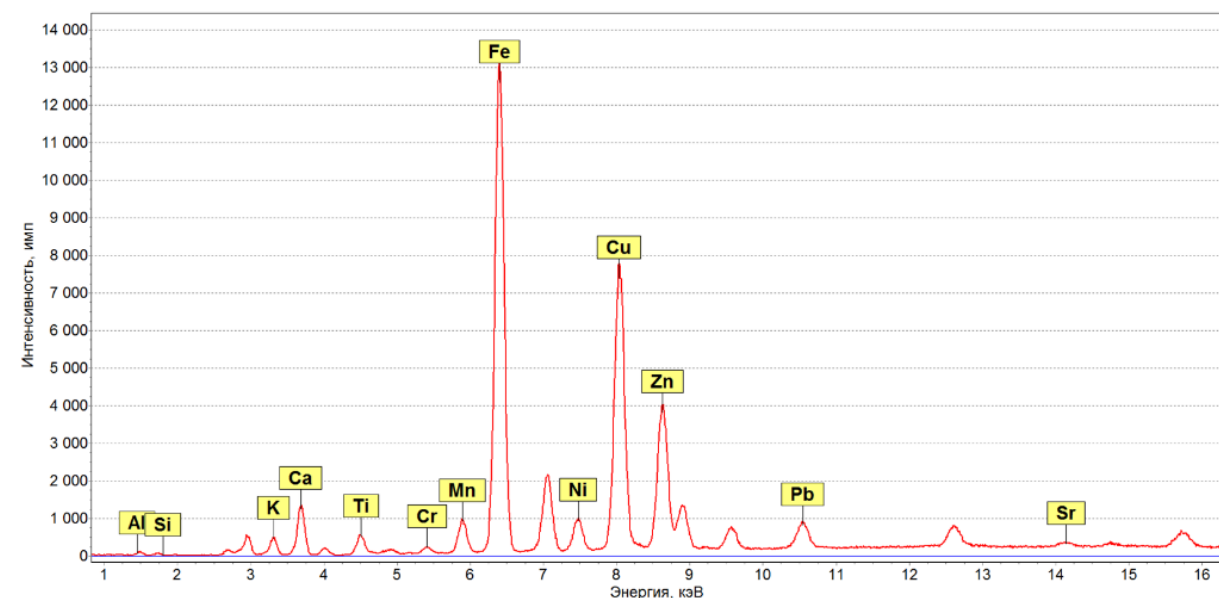
Химический состав является одной из важнейших характеристик материала, поскольку данные химического анализа являются основой для технологических решений, а также оценки эффективности принятой технологии переработки. Для первичной оценки химического состава из генеральной пробы шлака (порядка 5 кг) были отобраны точечные пробы, массой 15 г. Пробы измельчались в агатовой ступке до полного прохождения через сито №008. При выполнении поисковых исследований элементный состав определялся несколькими методами. На первом этапе устанавливался элементный состав качественно, методом рентгенофлуоресцентного анализа. Анализ проводился с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра «РЕАН». Съемка проводилась в естественно воздушной среде и в среде вакуума. Анализ в различных средах позволяет повысить точность обнаружения химических элементов в пробе. В результате получены характеристические спектры химических элементов, см.

рисунки 16, 17. Анализ позволил установить перечень химических элементов, содержащихся в шлаке: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Ti, K, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, F.



Условия измерений:  $U_{\text{уск}} - 10 \text{ кВ}$ ,  $i_{\text{анод}} - 300 \text{ мкА}$ , среда – вакуум

Рисунок 16 – Рентгенофлуоресцентные спектры солевого шлака



Условия измерений:  $U_{\text{уск}} - 40 \text{ кВ}$ ,  $i_{\text{анод}} - 50 \text{ мкА}$ , среда – воздух

Рисунок 17 – Рентгенофлуоресцентные спектры солевого шлака

По данным рентгенофлуоресцентного анализа выбраны химические элементы, содержание которых оценивалось количественно стандартными

методами химического анализа по ГОСТ 5382-2019. Анализ проводился на базе лаборатории ООО «НПК «Русредмет». С этой целью из генеральной пробы были отобраны четыре аликвоты массой порядка 150 г. Результаты анализа в оксидной форме представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Химический состав солевого шлака, %

№ пробы	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	S
1	1,94	59,9	5,64	17,6	1,02	0,74	0,51	0,22	0,25	0,86
2	7,57	51,5	5,18	14,4	1,58	1,34	0,60	0,27	0,26	0,012
3	1,51	71,9	4,37	9,47	0,98	0,17	0,19	0,15	0,41	0,023
4	1,62	52,2	2,62	20,5	1,42	1,03	0,39	0,18	0,15	<0,01

Полученные данные показывают значительные колебания химического состава, что является характерным для техногенного сырья. Для получения усредненного химического состава из генеральной пробы отбирались проба массой не менее 3 кг. Материал высушивался до постоянной массы при температуре 100±5°C в сушильном шкафу. Высушенная проба подвергалась помолу в лабораторной шаровой мельнице до получения однородного порошка с удельной поверхностью 2500-3000 см<sup>2</sup>/г (по ПСХ-2). После проводилось дополнительное усреднение с использованием лабораторного гравитационного смесителя «Вибротехник» С 2,0.

Из подготовленной пробы отбирались четыре аликвоты для оценки элементного состава методом энергодисперсионного анализа. Анализ выполнялся с использованием аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH. Результаты анализа приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Элементный состав солевого шлака, %

№ аликвоты	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu
1	10.52	52.20	3.83	0.36	2.42	24.85	2.38	0.62	0.77	1.32	0.73
2	13.07	49.78	3.18	-	2.18	20.74	2.52	0.79	2.42	3.37	1.95
3	18.35	50.38	3.76	0.41	1.93	18.24	4.22	0.58	0.63	0.99	0.52
4	10.47	52.20	3.71	0.56	2.58	23.37	3.46	0.62	1.06	1.33	0.64

Полученные данные элементного состава пересчитывались в оксидную форму. Полученный результат представлен в таблице 17

Таблица 17 – Элементный состав солевого шлака, %

№ аликвоты	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	F
1	0,75	6,17	72,24	7,83	1,15	1,66	2,90	1,41	5,89
2	0,00	5,74	62,24	8,56	1,51	5,38	7,65	3,88	5,05
3	1,01	5,85	63,06	16,52	1,28	1,61	2,59	1,19	6,88
4	1,16	6,56	67,69	11,35	1,14	2,27	2,91	1,23	5,69

Полученные данные не противоречат первичному анализу, но показывают большую однородность значений. Приведенный в таблице состав использовался при выполнении расчётов для составления качественно количественной схемы производства модификатора.

Создание технологических линий по переработке любого минерального сырья невозможно исключительно по данным химического или элементного состава. Огромное значение имеет минеральный состав материала, поскольку идентичный химический (элементный) состав может быть у различных минералов или их полиморфных модификаций. Минеральный состав шлака устанавливался методом рентгенофазового анализа. Исследования проводились на порошковом дифрактометре D2 PHASER (Bruker).

Из усредненной пробы шлака отбиралась навеска порядка 3 г. Проба помещалась в кювету прибора, производилась съемка спектра. Условия съемки:

- материал анода рентгеновской трубки кобальт ( $K_{\alpha 1}$  с  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ );
- время экспозиции в точке – 0,2 с;
- угловой диапазон  $2\theta - 5^\circ \div 81^\circ$ ;
- ускоряющее напряжение  $U_{\text{уск}} = 30 \text{ кВ}$ ;
- ток цепи анода  $i = 10 \text{ мА}$ .
- скорость вращения образца 10 об/мин

Рентгенограмма шлака представлен на рисунке 18.

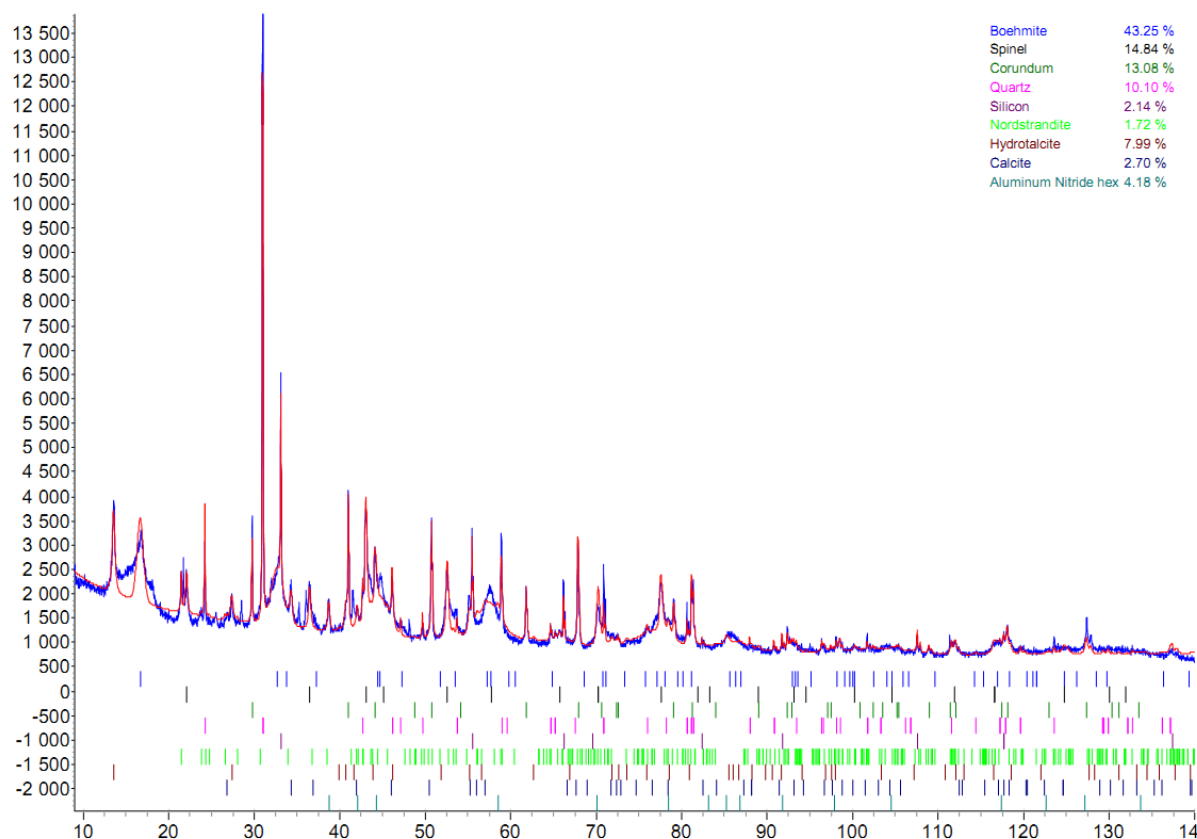


Рисунок 18 – Рентгенограмма солевого шлака

Расшифровка рентгенограммы проведена с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA (BRUKER) методом сопоставления. Затем результаты уточнены с применением программного обеспечения TOPAS (BRUKER), позволяющее сформировать модельный спектр рассеивания по стандартным структурам, занесенным в базу данных.

Указанным методом установлено наличие следующих минералов: корунд –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , кварц –  $\text{SiO}_2$ , шпинель –  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , кремний –  $\text{Si}$ , бемит  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})_3$ , нордстандит  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , гидротальцит –  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , нитрид алюминия  $\text{AlN}$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$ .

Количественный анализ проводился методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Результаты анализа представлены в таблице 18.

Необходимо отметить, что в составе шлака присутствуют аморфные соединения, количественное определение которых весьма затруднительно. Поэтому представленные процентные соотношения носят ориентировочный характер.

Таблица 18 – Результаты количественного анализа методом Ритвельда

Минеральная фаза	%, масс. расчётные значения
бемит	43
шпинель	15
корунд	13
кварц	10
кремний	2
гидроталькит	2
нордстандит	8
кальцит CaCO <sub>3</sub>	3
нитрид алюминия	4
R <sub>p</sub>	8,89

где,  $R_p$  фактор сходимости расчётного и экспериментального профиля рентгеновского спектра, определяется по формуле 4.

$$R_p = \frac{\sum |y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}}|}{y_i^{\text{эксп}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

где  $y_i^{\text{эксп}}$  – интенсивность в каждой точке экспериментальной рентгенограммы;

$y_i^{\text{расч}}$  – интенсивность в каждой точке расчётной рентгенограммы

### **Исследование влияния температуры на фазовый состав солевого шлака**

На первом этапе исследования изучалось влияние температуры на фазовый состав шлака. Целью данного этапа была оценка диапазона температур, при которых возможно вовлечение материала в процесс спекания и плавления. Образцы шлака подвергались обжигу в муфельной печи ПМ-1700. Температура обжига варьировалась в интервале 1200 – 1500<sup>0</sup>С с шагом 100<sup>0</sup>С.

Образцы для обжига изготавливались методом прессования. С этой целью молотый шлак помещался в пресс форму, далее форма помещалась под гидравлический пресс, создавалось усилие порядка 20 кН. Полученные образцы

цилиндры помещались в кварцевый тигель. Пресс форма и общий вид образцов представлен на рисунке 19. Термообработка проводилась при следующих режимах: подъем температуры со скоростью 5 °С/мин, выдержка при максимальной температуре в течении 30 мин., естественное охлаждение совместно с печью.

Общий вид образцов после спекания приведен на рисунках 20-23.



Рисунок 19 – Общий вид пресс-формы. Образцы цилиндры



Рисунок 20 – Общий вид образца после термообработки. Температура обработки 1200°C



Рисунок 21 – Общий вид образца после термообработки. Температура обработки 1300°C

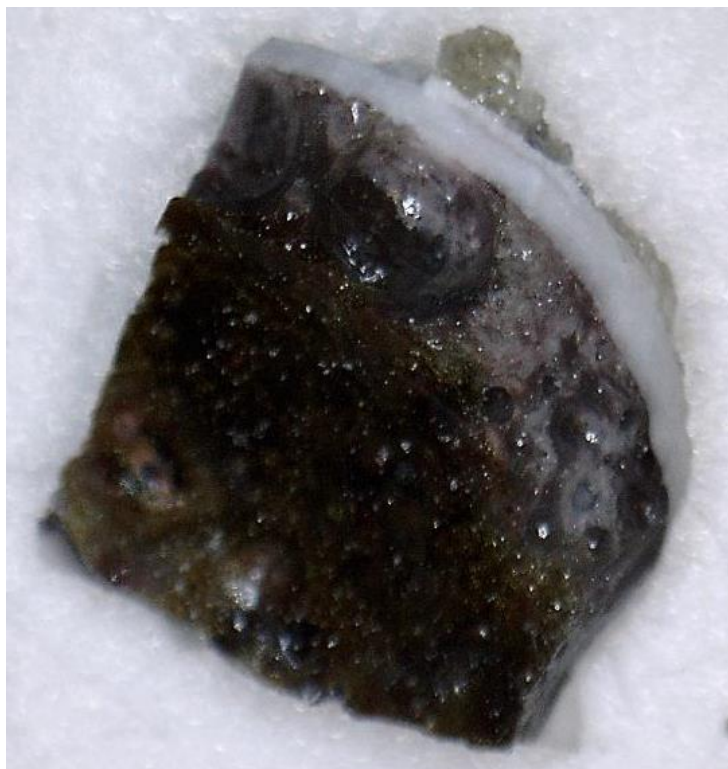


Рисунок 22 – Общий вид образца после термообработки. Температура обработки 1400°C



Рисунок 23 – Общий вид образца после термообработки. Температура обработки 1500°C

После визуального осмотра образцы исследовались методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов представлены на рисунках 24-27.

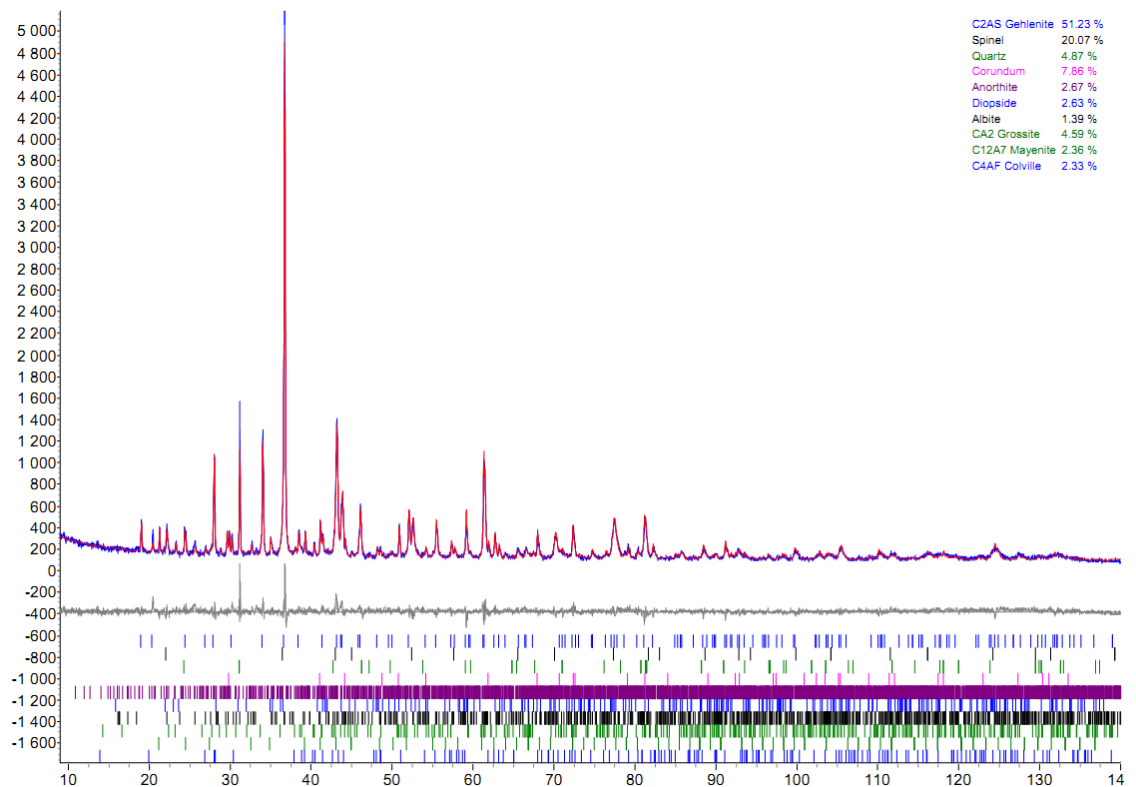


Рисунок 24 - рентгенограмма шлака, температура обжига 1200°C

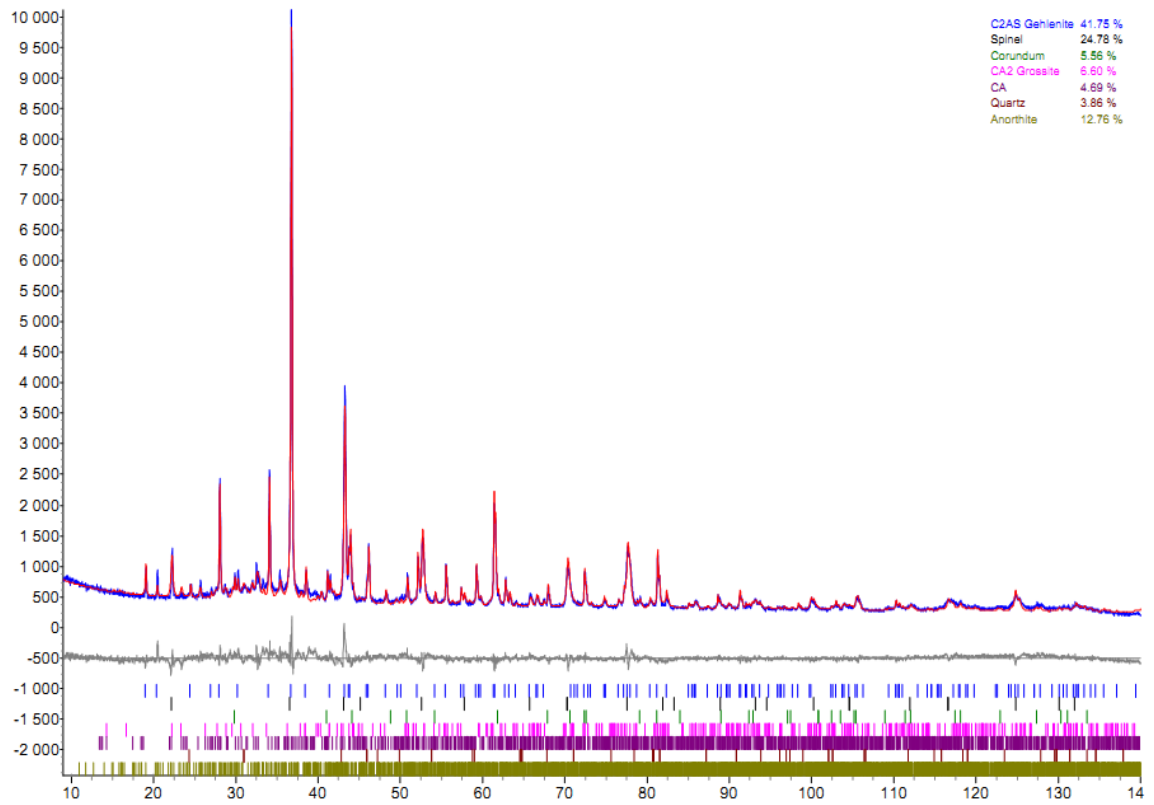


Рисунок 25 - Рентгенограмма шлака, температура обжига 1300°C

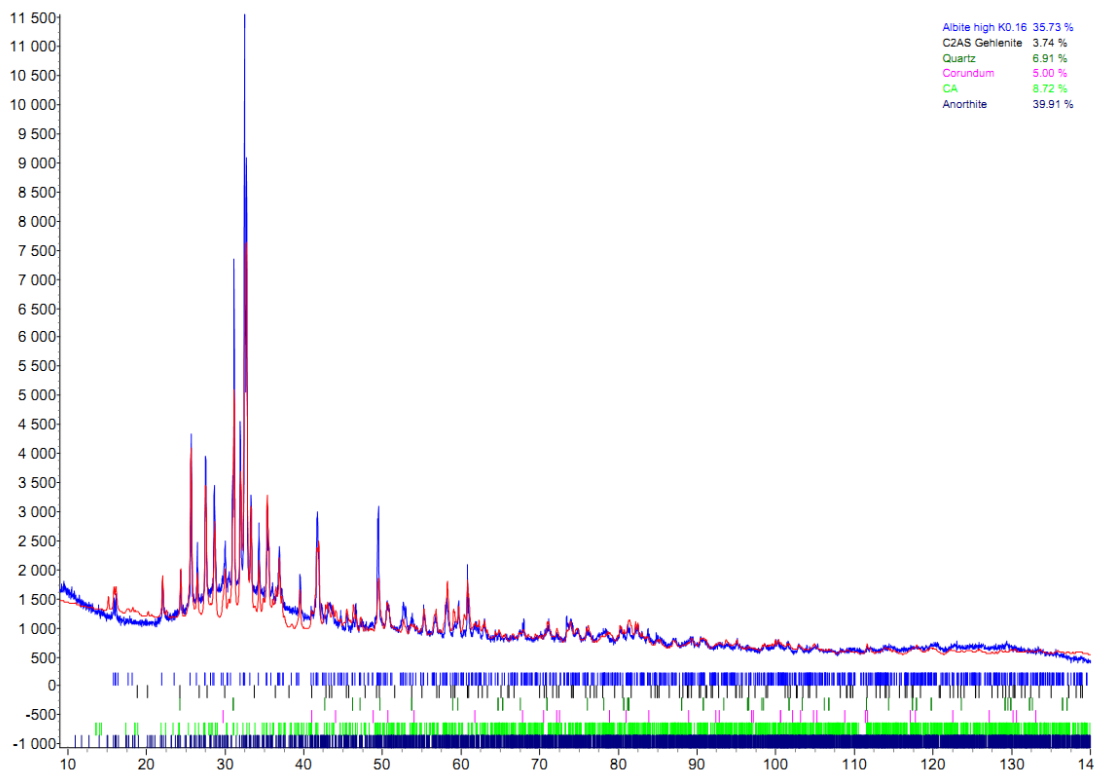


Рисунок 26 - рентгенограмма шлака, температура обжига 1400°C

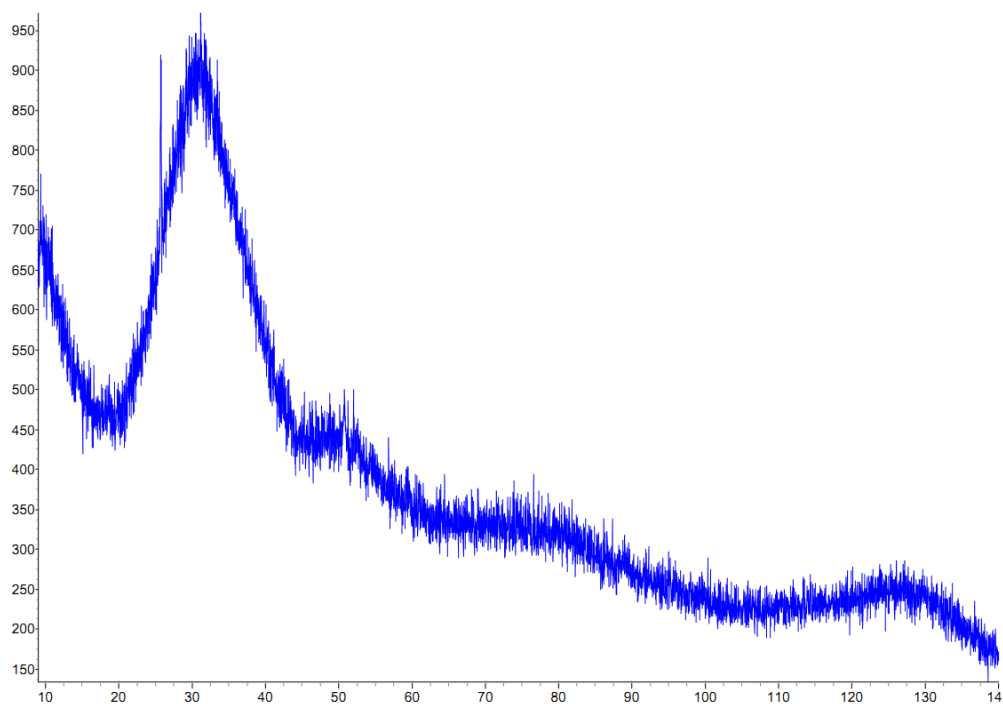


Рисунок 27 - рентгенограмма шлака, температура обжига 1500°C

Результаты расшифровки рентгенограмм представлены в таблице 19.

Таблица 19 Результаты рентгенофазового анализа образцов шлака после термообработки

Минеральная фаза	%, масс. расчётные значения минеральной фазы			
	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	51	42	4	-
Шпинель $(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	20	24	-	-
Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8	5	5	-
Кварц – $\text{SiO}_2$	5	4	6	-
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3	13	40	-
Альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	1	-	36	-
Моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-	5	9	-
Гроссит $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	5	-	-	-
Майенит $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	2	-	-	-
Прочие	5	-	-	-

Указанные в таблице процентное содержание минералов носит ориентировочный характер, поскольку не учитывает содержание аморфной (стеклообразной) фазы.

Анализ результатов показал, что с повышением температуры количество фаз уменьшается. В интервале температур 1200-1300°C доминирующей фазой является геленит, содержание которого составляет 40-50%. Общий минеральный состав в указанном диапазоне температур представлен шпинелью, корундом, кварцем, гросситом, маянитом, альбитом. При повышении температуры до 1400°C доминирующими фазами становятся – альбит и анортит. В случае обжига при температуре 1500°C процент кристаллических фаз снижается и не превышает 25 % (расчётное значение, полученное оценочным методом вычитания фона, программное обеспечение DIFFRAC.EVA (BRUKER)). Доминирующей кристаллической фазой с большой вероятностью является корунд.

## **Выводы по главе 2**

Для проведения дальнейших экспериментальных исследований:

1. Разработана лабораторная материально-техническая и инструментальная база.
2. Определены характеристики исходных материалов, необходимых для решения поставленных задач.
3. Установлены элементный и минеральный состав солевого шлака, используемого в качестве основного сырья при получении модификатора строительных смесей на основе воздушной извести и исследовано влияние температуры на его фазовый состав.

### **3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВКИ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТА НАТРИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

Согласно результатам проведенного анализа, перспективными модификаторами известкового вяжущего являются соединения алюминия. В качестве целевых соединений могут быть рассмотрены алюминаты кальция (в кристаллической или аморфной форме), алюминаты натрия и карбоалюминаты натрия. Для определения возможности получения указанных соединений из солевого шлака проведены следующие поисковые исследования.

На основе химического состава шлака выполнен расчёт коэффициента основности, численное значение которого, равное 4, позволяет классифицировать материал как ультракислый и, следовательно, не обладающий собственной гидравлической активностью. Для получения активных соединений необходимо выбрать наиболее рациональную технологию, которая в данном случае может заключаться в температурной обработке (плавление, спекание), в выщелачивании шлака с последующей кристаллизацией необходимого вещества или комбинированием указанных способов.

Проведенное исследование показывает, что при данном вещественном составе в солевом шлаке активно начинаются процессы минералообразования, начиная с температуры 1200°C. Это подтверждается визуальным наблюдением, а также рентгенофазовым анализом. При необходимости синтеза аморфного материала (стекла) необходима температура выше 1400°C, что очевидно связано с наличием тугоплавких минералов в составе шлака. [22]

#### **3.1 Способы использования солевого шлака при производстве минеральных вяжущих веществ**

##### **3.1.1 Использование солевого шлака в качестве компонента шихты при производстве портландцемента**

Исходя из химического и минерального состава солевого шлака, в лабораторных условиях запроектирована шихта для получения

портландцементного клинкера. Шихта состояла из следующих сырьевых материалов: известняк, песок кварцевый, солевой шлак алюминия, конверторный шлак. Химический состав материалов приведен в таблице 20.

Таблица 20 – Химический состав сырьевых материалов, % масс.

Материалы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Сумма
Известняк	11,60	3,37	0,98	84,05	100,00
Песок кварцевый	92,27	3,28	3,30	1,14	100,00
Солевой шлак переплавки алюминия	21,46	66,88	7,18	4,48	100,00
Конверторный шлак	1,73	0,00	85,86	12,41	100,00

Расчёт проводился по известной методике [30, 37]. В качестве основного условия расчёта задан минеральный состав клинкера: трехкальциевый силикат (C<sub>3</sub>S) 63%, двухкальциевый силикат (C<sub>2</sub>S) 17%, трехкальциевый алюминат (C<sub>3</sub>A) 8%, четырехкальциевый алюмоферрит (C<sub>4</sub>AF) 12% [156].

В результате проектирования получен состав сырьевой смеси, таблица 21.

Таблица 21 – Состав сырьевой смеси

Материалы	Вес. ч.	% масс
Известняк	48,13	87,23
Песок кварцевый	4,73	8,56
Солевой шлак переплавки алюминия	1,25	2,27
Конверторный шлак	1,07	1,93

Шихта изготавливалась путем совместного помола сырьевых компонентов в шаровой мельнице. Из полученной смеси изготавливались образцы методом прессования. После образцы подвергались термической обработке в муфельной печи при температуре 1400<sup>0</sup>С. Режим обработки: достижение заданной температуры – 2,5 часа, изотермическая выдержка 30 минут. Охлаждение образцов выполнялось путем закаливания в воде. Минеральный состав полученного клинкера определялся методом рентгеновской дифрактометрии. Рентгенограмма клинкера приведена на рисунке 28. Расшифровки спектра показала

ориентировочный минеральный состав клинкера:  $C_3S$  61%,  $C_2S$  15%,  $C_3A$  5,6%,  $C_4AF$  9,4%, близкий к проектному.

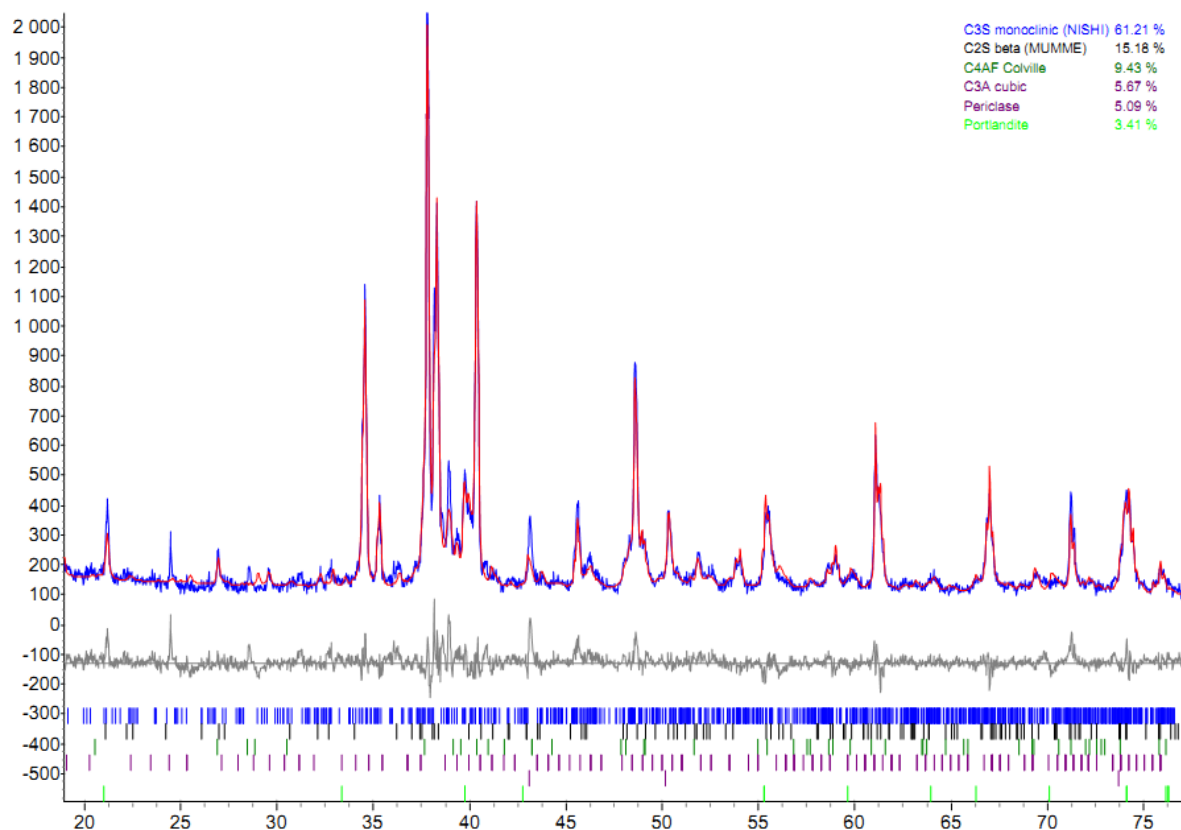


Рисунок 28 – Рентгенограмма образца клинкера

Таким образом показана принципиальная возможность использования солевого шлака в качестве корректирующего компонента в производстве портландцемента, особенно при дефиците в составе сырьевой базы алюминатного компонента. Сдерживающим фактором реализации данной технологии является значительная неоднородность химического и минерального состава, а также низкая эффективность подобного модификатора.

### 3.1.2 Использование солевого шлака при производстве алюминатного цемента

Известны исследования, направленные на получение алюминатного цемента на основе солевого шлака. Основой данного вяжущего являются алюминаты

кальция различной основности. Потенциально, данные соединения могут являться эффективными модификаторами известкового вяжущего. Алюминатные (глиноземистые) цементы – гидравлические вяжущие вещества с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – не менее 38% [99]. Традиционным сырьем для производства глиноземистого цемента являются бокситы и известняки. Высокое содержание глинозема определяет основные свойства алюминатного цемента: высокая начальная прочность через сутки твердения, а также высокая огнестойкость. Основным минералом алюминатных цементов является моно-алюминат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA). Значительное количество CA позволяет получать значительный прирост прочности в ранние сроки – до 60 МПа через 1 сутки. Помимо моно-алюмината кальция в составе алюминатных цементов присутствует диалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ), активность которого ниже, чем у CA, майенит  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), влияющий на скорость гидратации цемента. Содержание кремния в сырье для производства глиноземистом цементе должно быть ограничено ввиду отрицательного влияния на качество готового материала. В процессе обжига кремний или входит в состав гидравлически инертной фазы – геленита ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) или образует двухкальциевый силикат ( $\text{C}_2\text{S}$ ), понижающий огнеупорность цемента. Процессы минералообразования отражены на диаграмме состояния, рисунок 29 [18, 20, 157, 158]. Анализ диаграммы показывает, что при содержании оксида кремния более 5% при кристаллизации расплава, система неизбежно окажется в области кристаллизации геленита или двухкальциевого силиката.

Работы по использованию солевого шлака в технологии алюминатных цементов проводились в 1949 г. В НИИЦементе под руководством В.Н. Юнга, Б.Г. Скрамтаева и А.М. Кузнецова [85, 86, 159]. Цемент получался методом плавки в электрической печи. Полученный материал соответствовал требованиям стандарта по прочностным показателям, но обладал коротким сроком схватывания. В результате полученный материал не нашел практического применения. Необходимо отметить, что указанная технология может быть актуальна в настоящее время ввиду нехватки быстротвердеющих гидравлических систем. Данный материал может найти применение, например, в технологиях ремонтных

смесей, набрызге и в качестве самостоятельного ускорителя схватывания портландцемента.

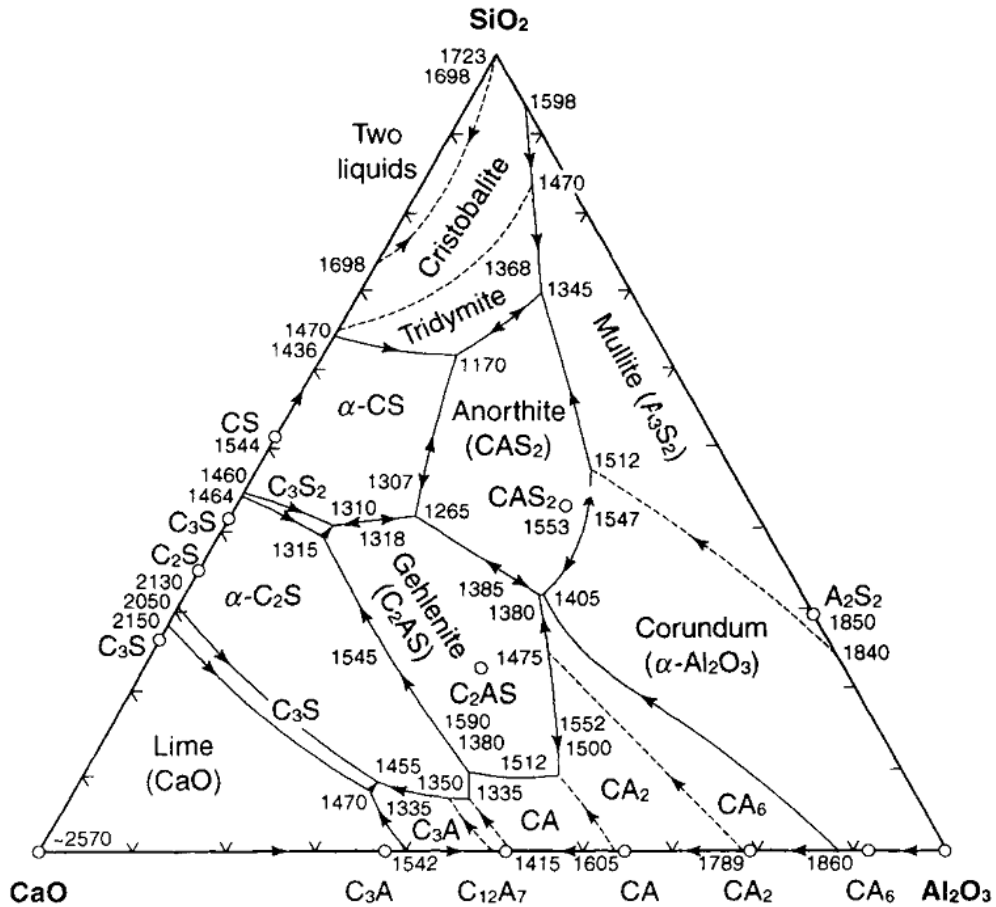


Рисунок 29 – диаграмма состояния трехкомпонентной системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Сдерживающим фактором является недостаточная по количеству и неоднородная сырьевая база. В продолжении данных работ П.П. Будниковым и И.В. Кравченко проведено исследование получения алюминатного цемента методом спекания [27]. По результатам исследования наиболее рациональным оказалось частичное введение в шихту шлака в качестве обогащающего компонента.

Указанная технология может быть реализована на месте складирования отхода, где существует возможность усреднения химического состава при шихтовке. Практический интерес представляет возможность получения материала в составе технологической линии переплавки алюминиевого лома. При этом переработка шлака должна осуществляться до его остывания и кристаллизации. Учитывая достаточно низкие температуры переработки лома (не более 900°C)

получение минералов глиноземистого цемента невозможно без дополнительного плавильного оборудования. Работа в данном направлении может считаться перспективной поскольку имеет практическое значение, но реализация технологии возможна только при централизованном складировании солевого шлака.

Химический состав исследуемого солевого шлака характеризуется достаточным количеством  $Al_2O_3$  (более 50%), что позволяет сделать вывод о возможности применения данного материала в качестве техногенного сырья для получения алюминатных цементов. Однако в минеральном составе исследуемого шлака присутствует значительное количество кремния (до 20%) в виде  $\alpha$ -кварца и в элементном виде (количество кремния обуславливается составом переплавляемого лома, содержащим кремнийсодержащие сплавы), что должно отрицательно отразиться на качестве цемента.

Для исследования возможности получения алюминатов кальция составлены сырьевые шихты, состоящие из молотого солевого шлака и известкового компонента. Из полученных смеси изготавливались образцы цилиндры, методом прессования. Далее образцы обжигались в печи при температуре  $1300^\circ C$ . Выбор температуры обусловлен результатами предварительных исследований. Целью эксперимента являлось нахождение предела насыщения образца шлака известковым компонентом, а также возможность управления процессом минералообразования. В процессе обжига необходимо учитывать взаимодействие трёх основных (для данной системы) оксидов  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ . 1:1. В шлаке присутствует примесь кремнезема, которая будет дополнительно связывать оксид кальция [100]. Соотношение шлака и известки выбрано 1/1; 1/1,1; 1/1,25 по массе. Общий вид образцов после спекания представлен на рисунке 30.



Рисунок 30 – Общий вид образцов спёков состава шлак/известь, % 50/50, 48/52 44/56

Спеки исследовались методом рентгеновской дифрактометрии. Полученные спектры представлены на рисунках 31-33.

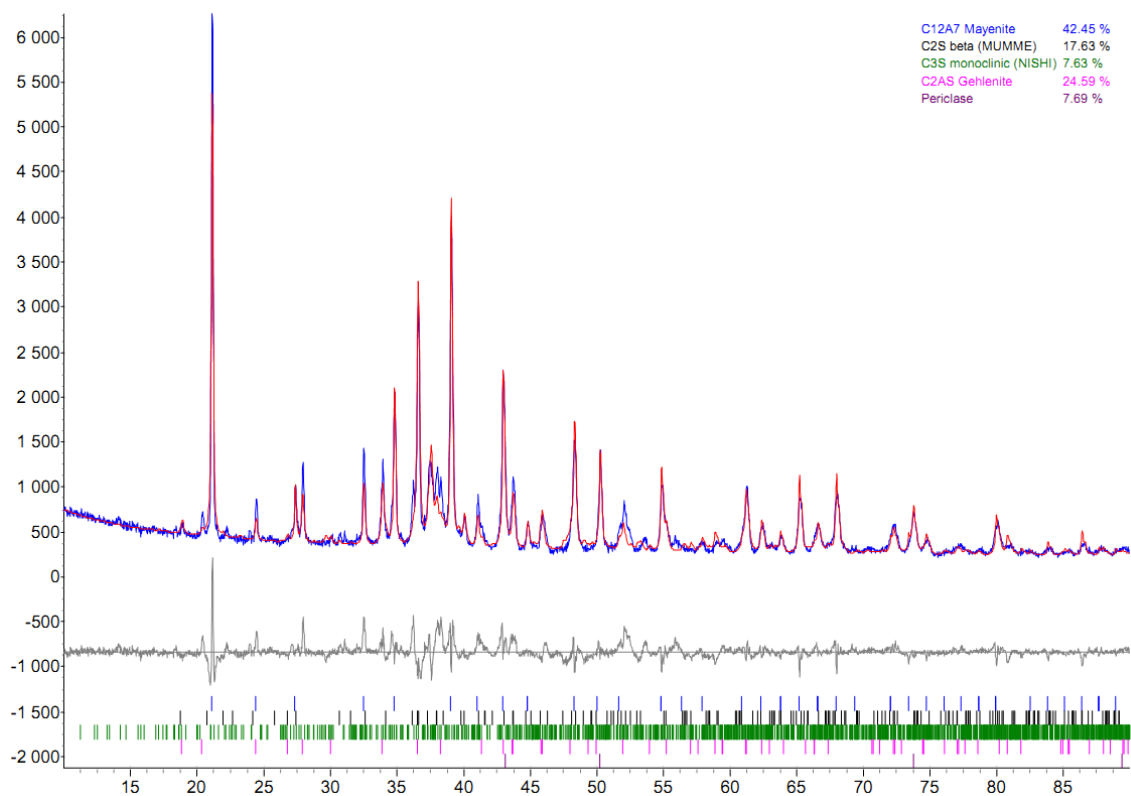


Рисунок 31 – Рентгеновский спектр образца спёка состава шлак/известь, % 50/50

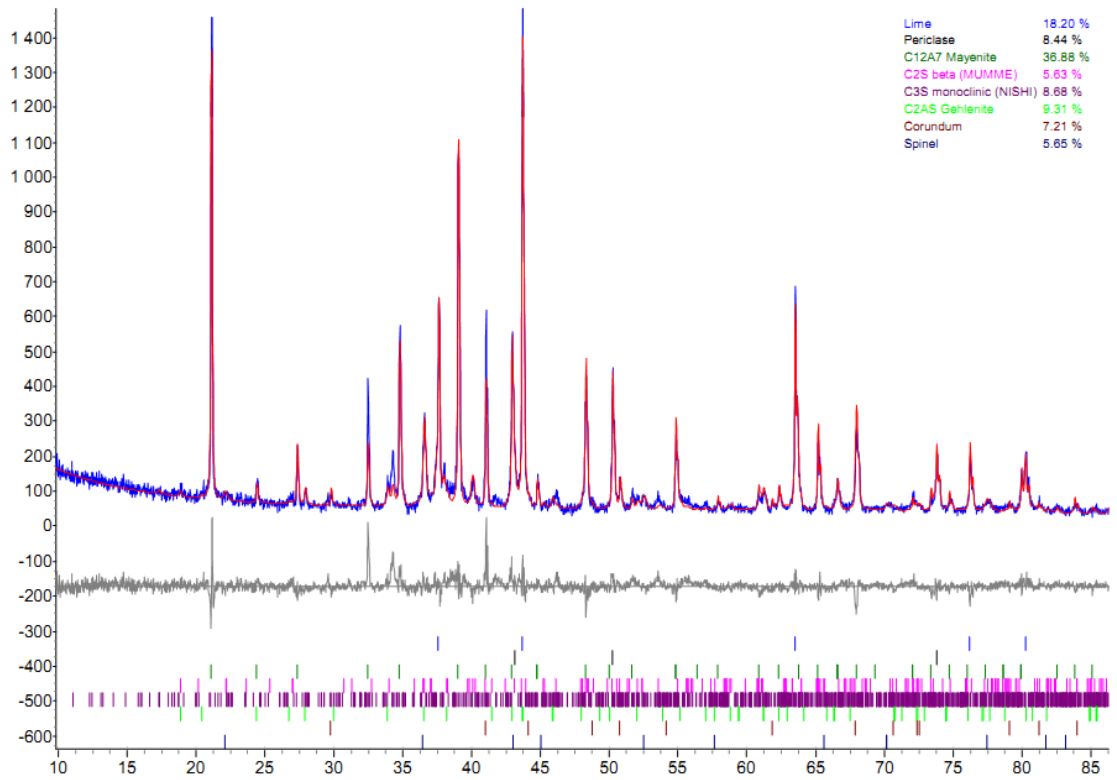


Рисунок 32 – Рентгеновский спектр образца спёка состава шлак/известь,% 48/52

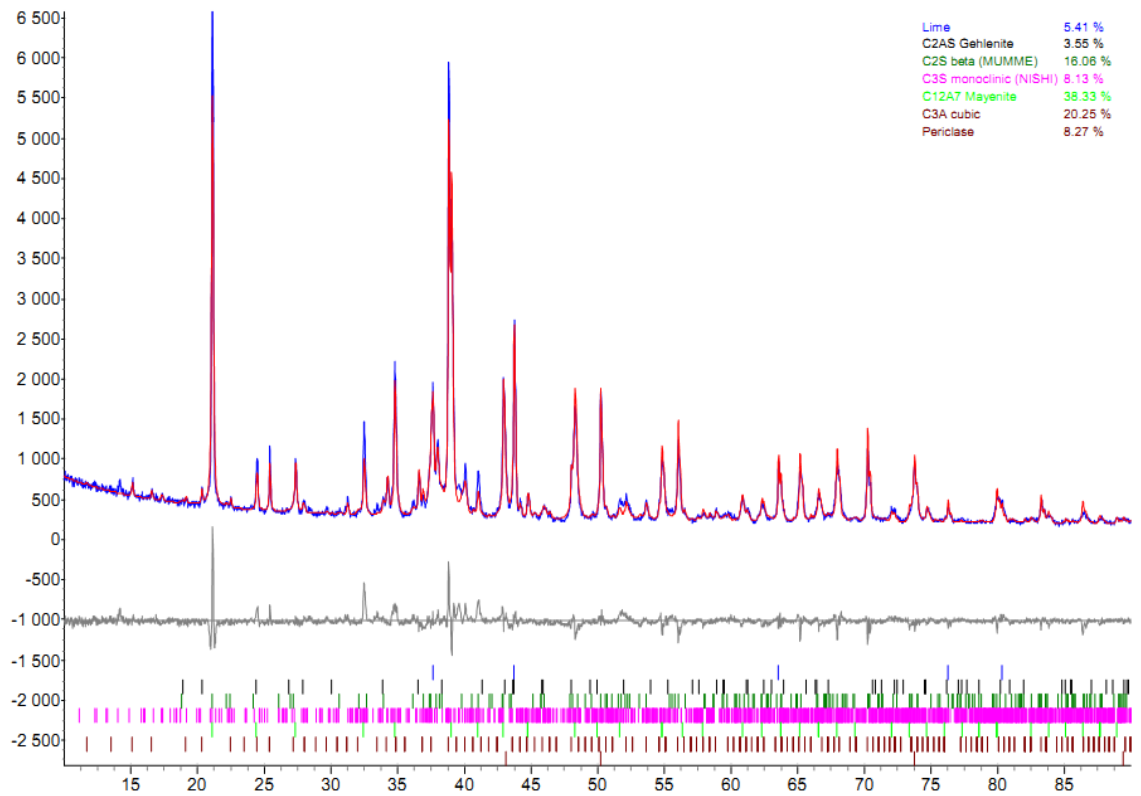


Рисунок 33 – Рентгеновский спектр образца спёка состава шлак/известь,% 44/56

Результаты расшифровки рентгенограмм представлены в таблице ...

Таблица 22 – Результаты рентгенофазового анализа образцов спёков

Минеральная фаза, % масс.	Отношение шлак/известь, %		
	50/50	48/52	44/56
Известь негашеная CaO	-	18	5
Майенит $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	42	37	39
Геленит $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$	25	9	4
Трёхкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	20
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	18	6	16
Трёхкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	7	9	8
Периклаз MgO	8	8	8
Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	7	-
Шпинель $(\text{Mg}, \text{Fe})\cdot \text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		6	

Анализ полученных данных показывает, что синтез высокоосновных алюминатов кальция возможен, однако примесь соединений кремния не позволяет управляемо синтезировать алюминаты кальция. В результате спекания кремнеземистая составляющая насыщается известковым компонентом. При этом формируются силикаты кальция, значительно снижающие эффективность модификатора известкового вяжущего. Возможным решением является удаление вредной примеси, однако это связано с значительными техническими затратами, что делает подобную технологию нерациональной.

### **3.2 Способы использования солевого шлака при производстве добавок-модификаторов строительных смесей**

#### **3.2.1 Использование солевого шлака для получения добавки на основе аморфных алюминатов кальция**

Представленные в литературных источниках алюминаты используются в качестве ускорителей схватывания смесей на основе портландцемента [182, 188].

Выполнено исследование по получению аморфного алюмината кальция состава  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_7$  путём быстрого охлаждения расплава. Для установления принципиальной возможности получения аморфного материала (стекла) запроектирована шихта, состоящая из солевого шлака и негашеной извести. Состав смеси проектировался согласно диаграмме состояния, показывающей область существования стекол в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рисунок 34) [10, 86].



Рисунок 34 – Области стеклообразования в системе  $\text{CaO-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Составлена шихта для получения стекла состава, мол.%  $\text{CaO}$  50%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  40%,  $\text{SiO}_2$  10%. Учитывая химический состав шлака, 11г смеси включают: 7,74 г солевого шлака, 2,26 г негашеной извести, 0,76 г кварц. Далее формовался образец цилиндр, методом прессования. Образец помещался в кварцевый тигель, производилась плавление в вертикальной трубной печи. Режим термообработки: подъем температуры в течение трёх часов до  $1500^\circ\text{C}$ , выдержка при максимальной температуре 10 минут, далее образец извлекался из печи и подвергался быстрому охлаждению путем прессования полученного расплава массивным металлическим грузом.

Общий вид печи, а также процесса охлаждения расплава приведены на рисунке 35.



Рисунок 35 – Общий вид трубной печи. Процесс охлаждения расплава.

Полученные образцы исследовались методом рентгеновской дифрактометрии. Полученный спектр представлен на рисунке 36.

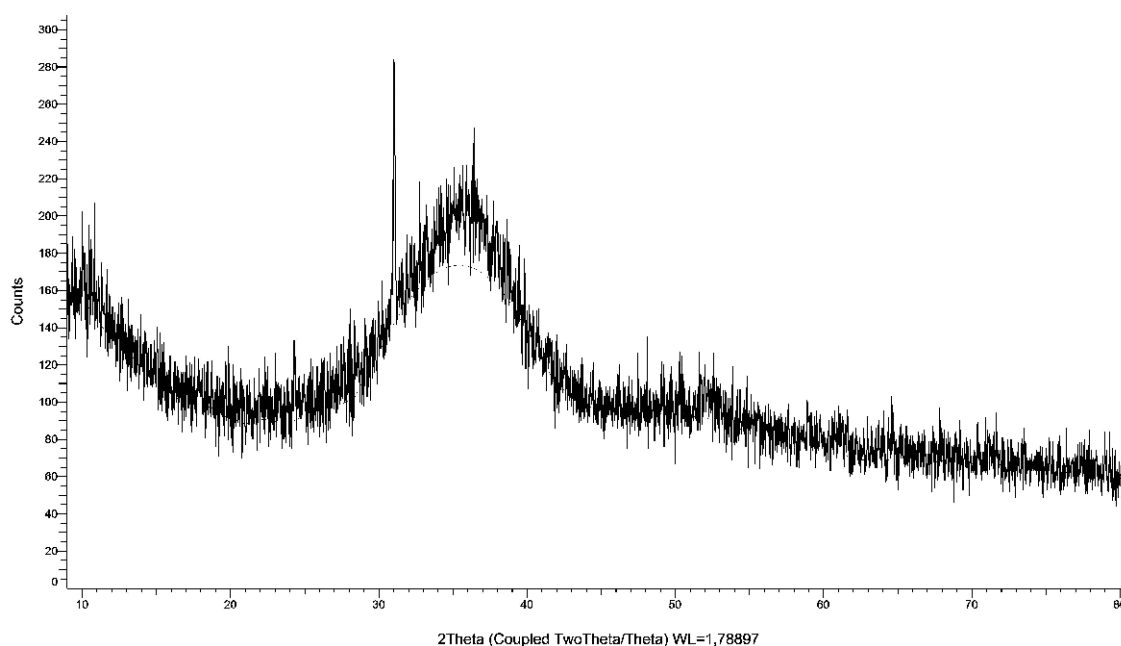


Рисунок 37 – Рентгеновский спектр образца стекла

Анализ рентгенограммы показывает, что полученный образец является аморфным материалом. Также образцы стекла исследовались с использованием поляризационного микроскопа Микромед ПОЛАР 1, оснащенного камерой для

получения электронного изображения. Фрагменты стекла исследовались в поляризованном свете при 25 кратном увеличении. Изображения, полученные с микроскопа представлены на рисунке 38.

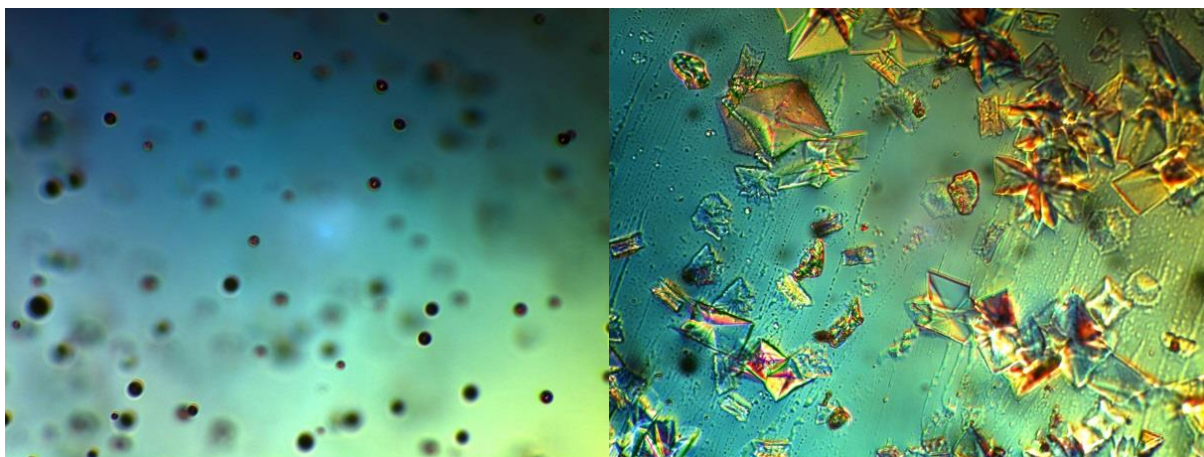


Рисунок 38 – Образец стекла в поляризованном свете. Увеличение  $\times 25$ .

Исследование образца показало следующее: в полученном образце можно выделить зоны, порядка 85% от исследуемой площади образца занимает стеклообразная масса, которая характеризуется окрашиванием в поляризованном свете в сине-зеленые оттенки, из включений в этой зоне можно отметить только пузырьки воздуха (снимок слева). На оставшейся площади отмечено наличие зародышей кристаллов пирамидальной и пластинчатой формы (предположительно кристаллы корунда). [115]

Полученное стекло измельчалось до состояния порошка, проходящего на 85% через сито №008. Далее исследовалась реакционная способность полученного материала по отношению к воздушной извести. С этой целью исследовалось изменение пластической прочности известкового теста с добавкой молотого стекла в количестве 3%, масс. от массы вяжущего. Исследование проводилось с использованием реометра Physica MCR 102, Anton Paar. Полученные реологические кривые представлены на рисунке 39.

Анализ полученных данных показывает, что в исследуемом диапазоне концентраций добавка полученного стекла незначительно влияет на реологические характеристики известкового теста. Таким образом технология получения

модификатора в виде аморфного алюмината кальция путем быстрого охлаждения расплава является нерациональной.

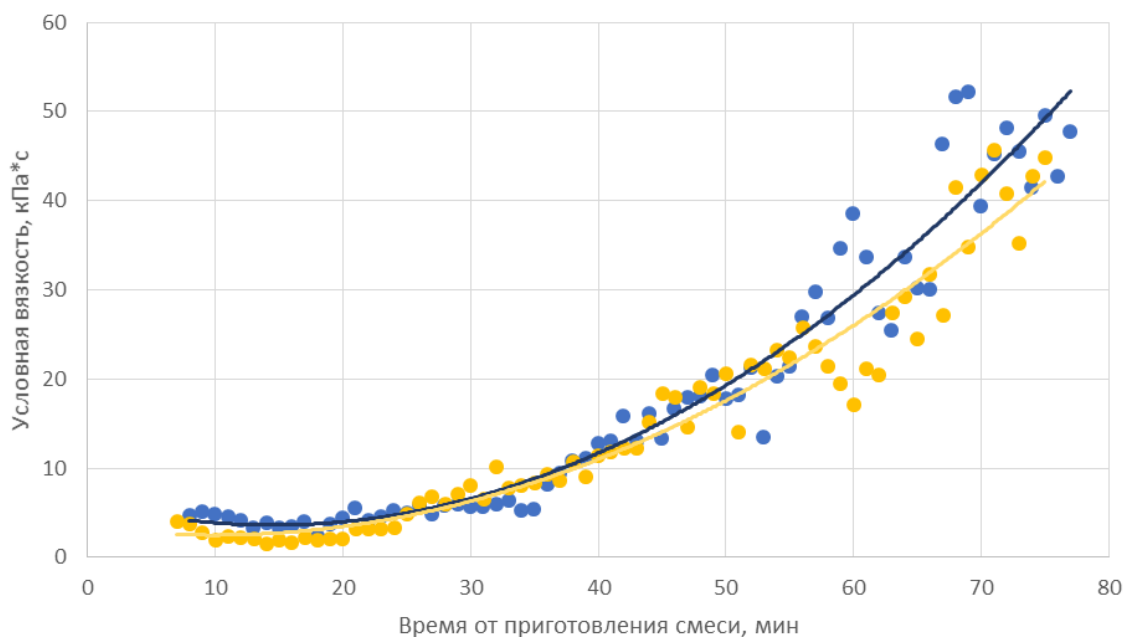


Рисунок 39 – Реологические кривые известкового теста

● – контрольный состав, ● - добавка молотого стекла 3%, масс.

### 3.2.2 Получение аморфного алюмината кальция методом термического разложения нитратов

В качестве альтернативы высокотемпературным технологиям переработки предложен синтез аморфных алюминатов кальция путём термического разложения азотнокислых солей алюминия и кальция. Технология получения алюминатов из соответствующих химических реагентов описана в авторском свидетельстве СССР № 854905. Предложенный способ заключается в следующем: производится механическое смешивание азотнокислых солей кальция, алюминия, аммония и меди, далее производится кристаллогидратное плавление смеси при температуре 70°C, полученный расплав подвергается прокаливанию при температуре 550-650°C. В результате формируются алюминаты кальция вида  $CA$ ,  $CA_2$ ,  $C_{12}A_7$ . Конкретный вид алюмината обеспечивается соотношением исходных нитратов кальция и алюминия. Нитраты аммония и меди являются вспомогательными

компонентами, обеспечивают снижение температуры образования алюминатных фаз.

Выполнена лабораторная апробация предложенной технологии получения алюминатов кальция. С этой целью с использованием химически чистых реагентов созданы модельные смеси, из расчёта получения указанных алюминатов кальция. Составы смесей представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Состав сырьевых смесей для получения алюминатов кальция

Состав модельной смеси нитратов	Вид алюмината		
	CA	CA <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, г	23,6	23,6	28,3
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, г	75	150	52,5
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, г	1,18	1,18	1,42
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , г	7,5	15	5,25

Составленные смеси подвергались кристаллогидратному плавлению при температуре 70°C. Плавление производилось на нагревательной плитке в стеклянном химическом стакане. Полученный расплавы помещались в корундовые тигли. Тигли помещались в муфельную печь. Обжиг проводился при температуре 650°C. Выдержка при максимальной температуре 30 минут. В результате синтеза получены порошки, которые исследовались методом рентгеновской дифрактометрии. Спектры представлены на рисунках 40-42.

Анализ полученных рентгенограмм показал, что образцы состава CA и CA<sub>2</sub>, имеют аморфную структуру, образец состава C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, также имеет низкую степень кристалличности, содержание аморфной фазы порядка 60%, однако в образце присутствуют кристаллические фазы: оксид кальция, майенит (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>).

Таким образом лабораторно подтверждена возможность получения аморфных алюминатов кальция путём термического разложения смеси нитратов.

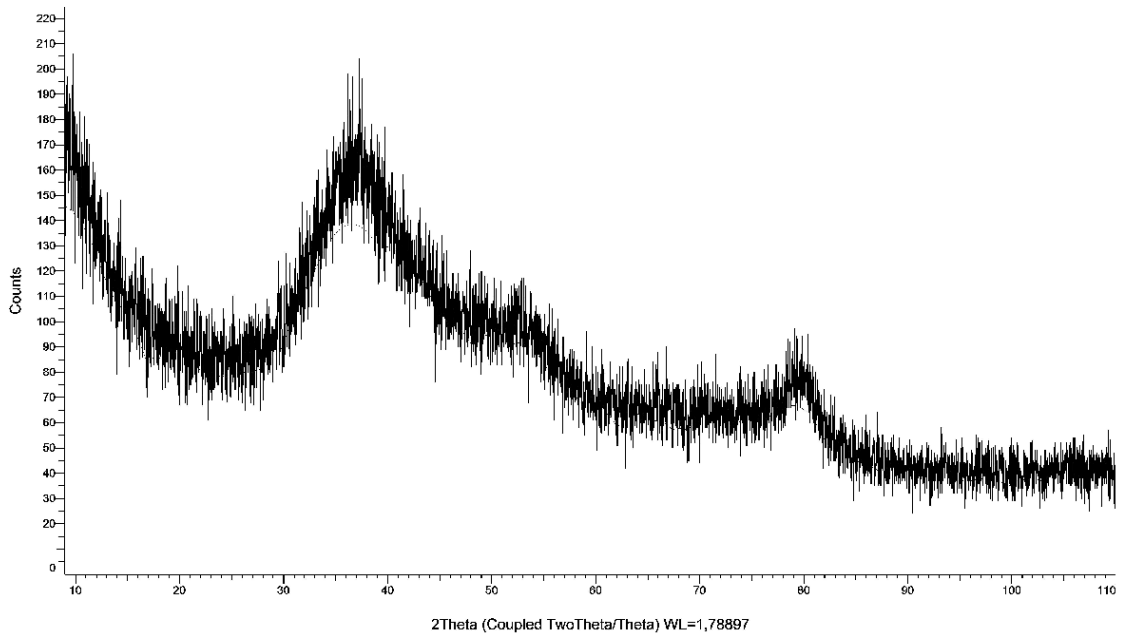
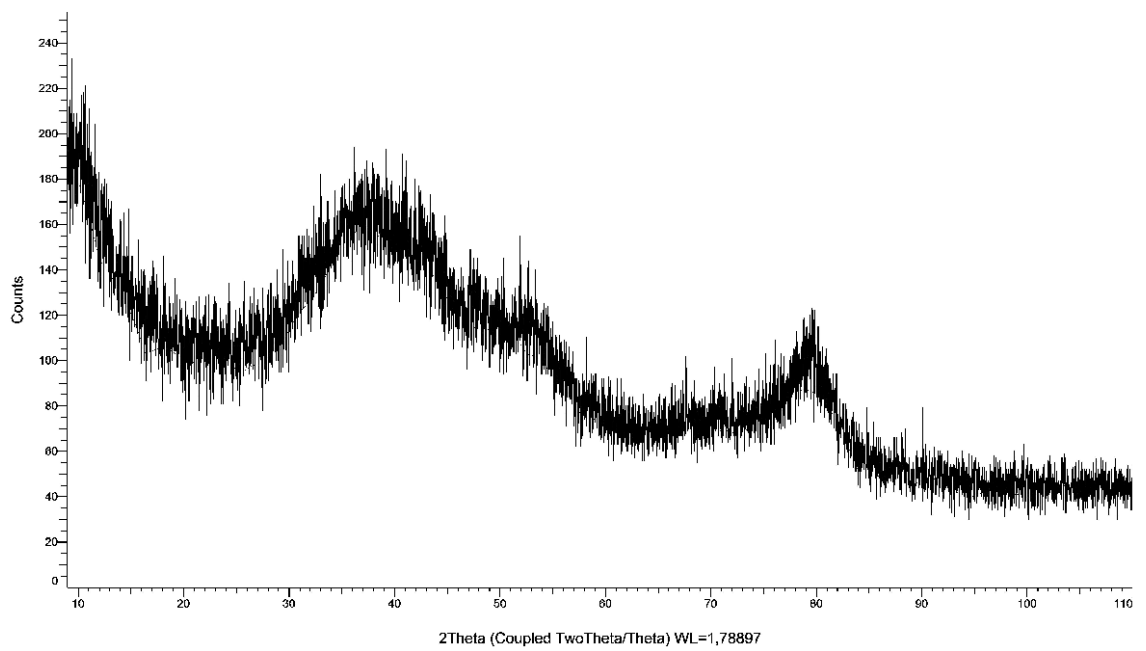


Рисунок 40 – Рентгенограмма алюмината состава СА

Рисунок 41 – Рентгенограмма алюмината состава СА<sub>2</sub>

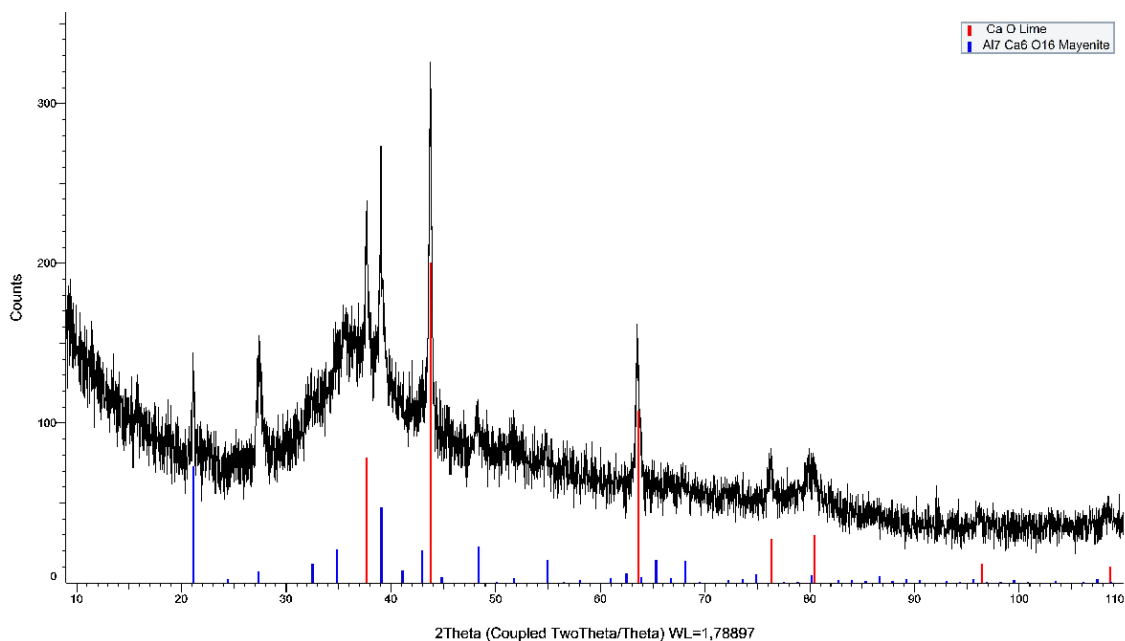


Рисунок 42 – Рентгенограмма алюмината состава  $C_{12}A_7$

Полученные алюминаты исследовались с точки зрения их активности по отношению к известковому вяжущему. За критерий оценки принята скорость нарастания пластической прочности. Пластическая прочность оценивалась с использованием конического пластометра Ребиндера. Изготавливались известково-песчаные смеси в соотношении известь/песок 1:5, количество воды затворения подбиралось для каждой смеси исходя из необходимости получения расплыва стандартного конуса  $160 \pm 5$  мм. Добавка алюмината кальция вводилась в смесь в количестве 3% от массы вяжущего. Полученные смеси помещались в кольцо пластометра, каждые 60 минут определялась глубина пенетрации конуса пластометра. По данной величине вычислялись значения пластической прочности. Общая длительность эксперимента составила 6 часов. По полученным данным построены кривые зависимости пластической прочности от времени. Зависимости представлены на рисунке 43.

По результатам предварительных исследований установлено, что на пластическую прочность известково-песчаной смеси наиболее эффективно влияет аморфный алюминат состава  $CA_2$ .

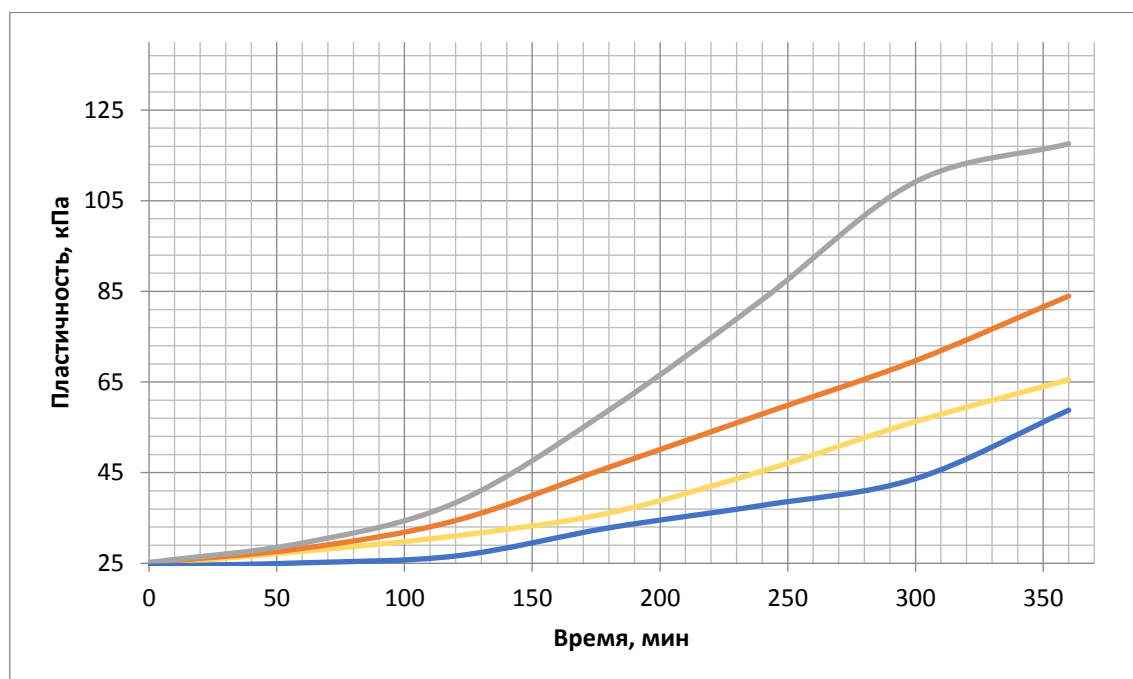


Рисунок 43 – Кривые зависимости пластической прочности известково песчаной смеси от времени.

● – контрольный состав, ● – состав 3% С<sub>12</sub>А<sub>7</sub>, ● – состав 3% СА, ● – состав 3% СА<sub>2</sub>

Для подтверждения возможности получения аморфного алюмината из техногенного сырья поставлен лабораторный эксперимент. Образец солевого шлака массой 500 г. подвергался выщелачиванию 10% раствором азотной кислоты. Процесс осуществлялся в фторпластовом реакторе, объемом 2 литра. Объем кислоты использовался из расчёта отношения:  $\frac{Ж}{Т} = \frac{2}{1}$  (Т – содержание твердой фазы, Ж – содержание жидкой фазы). Длительность выщелачивания определялась визуально по отсутствию признаков химической реакции. Раствор отделялся от твердой части путём фильтрования на вакуумной станции. Далее производилась его упарка при температуре 74°C [74]. В результате синтеза получен нитрат алюминия (кристаллогидрат) с примесью нитрата меди. Наличие примеси нитрата меди объясняется наличием соединений меди в шлаке.



Рисунок 44 – Лабораторный реактор для выщелачивания шлака. Вакуумная фильтровальная станция

Далее проводился синтез алюмината кальция состава  $Ca_2$ , по методике, описанной выше. Общий вид полученного алюмината представлен на рисунке 45.



Рисунок 45 – Общий вид алюмината кальция, синтезированного на основе солевого шлака

Оценка эффективности полученного алюмината оценивалась с использованием пластометра Ребиндера, по методике, описанной выше. Добавка алюмината кальция вводилась в состав смеси в количестве 0,5, 1, 3, 5%, масс. от массы вяжущего. Полученные реологические кривые представлены на рисунке 46.

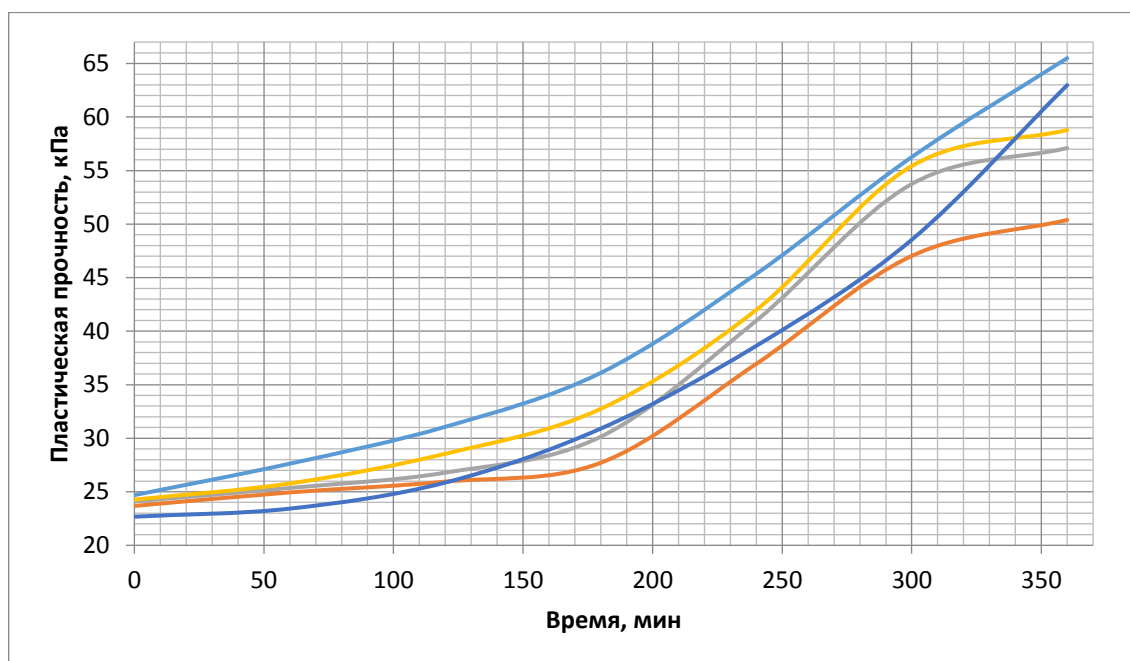


Рисунок 46 – Кривые зависимости пластической прочности известково песчаной смеси от времени в присутствии модификатора – алюмината кальция состава  $Ca_2Al_2O_3$

● – контрольный состав, ● – 0,5%  $Ca_2Al_2O_3$ ; ● – 1%  $Ca_2Al_2O_3$ , ● – 3%  $Ca_2Al_2O_3$ ; ● – 5%  $Ca_2Al_2O_3$

Анализ реологических кривых показывает, что синтезированный алюминат кальция обладает более низкой эффективностью по сравнению с модельными алюминатами. Данное явление можно объяснить присутствием примесей, которые попадают в целевой продукт при выщелачивании солевого шлака.

Необходимо отметить, что получение алюминатов кальция по данной технологии связано с более низкими энергетическими затратами по сравнению с методами спекания и плавления. Однако при термическом разложении смеси нитратов происходит бурное выделение оксида азота. При организации реального технологического процесса необходимо учитывать данное явление и включать в состав аппаратного оформления оборудование для связывания или нейтрализации выделяющегося газа.

По причине относительно низкой эффективности по отношению к известковому вяжущему, а также необходимости связывания оксида азота в технологическом процессе данная технология получения модификатора в дальнейшем не рассматривалась как основная.

### 3.3 Разработка способа получения гидрокарбоалюмината натрия на основе модельных реагентов

Поставлен модельный эксперимент лабораторного получения добавки гидрокарбоалюмината натрия (ГКАН). Использовались химические реактивы квалификации х.ч.: гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ). Синтез включает в себя растворение гидроксида алюминия в избытке раствора щелочи (использовался 10%, масс. раствор). Полученный алюминатный раствор подвергался карбонизации, путём барботирования через раствор углекислого газа. Процесс карбонизации проводился до достижения водородного показателя  $\text{pH}=8-8,5$ . В результате нейтрализации щелочи происходит осаждение белого кристаллического осадка, который отфильтровывается на вакуумном фильтре. Полученный осадок подвергался промывке дистиллированной водой для удаления примеси щелочи. Далее осуществлялась сушка порошка при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Представленные процессы более детально описаны в разделе разработка технологических решений получения модификатора ГКАН.

После сушки материал исследовался методом рентгеновской дифрактометрии, спектр представлен на рисунке 47.

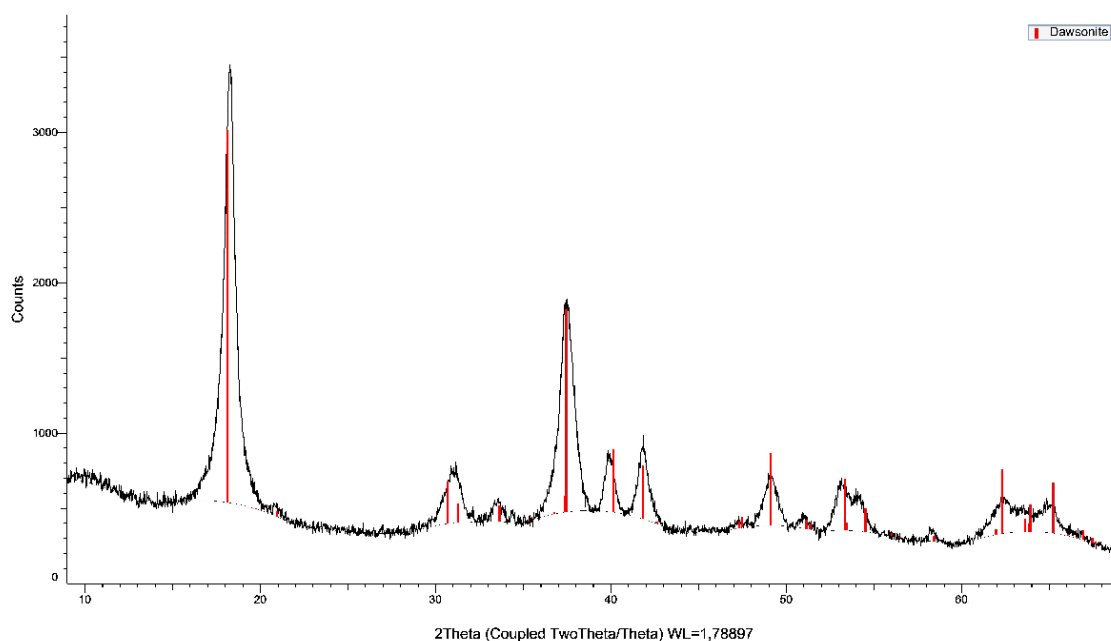


Рисунок 47 – Рентгенограмма ГКАН

Расшифровка рентгенограммы показала наличие минерала давсонита, с общей формулой  $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . Таким образом показана принципиальная возможность получения модификатора на основе химически чистых материалов в лабораторных условиях.

Для оценки эффективности полученного модельного модификатора проведено исследование влияния ГКАН на реологические свойства известково-песчаной смеси с использованием пластометра Ребиндера. Методика эксперимента описана выше. ГКАН добавлялся в смесь в количестве 0,5; 1; 3; 5%, масс. от массы вяжущего. Полученные реологические кривые представлены на рисунке 48.

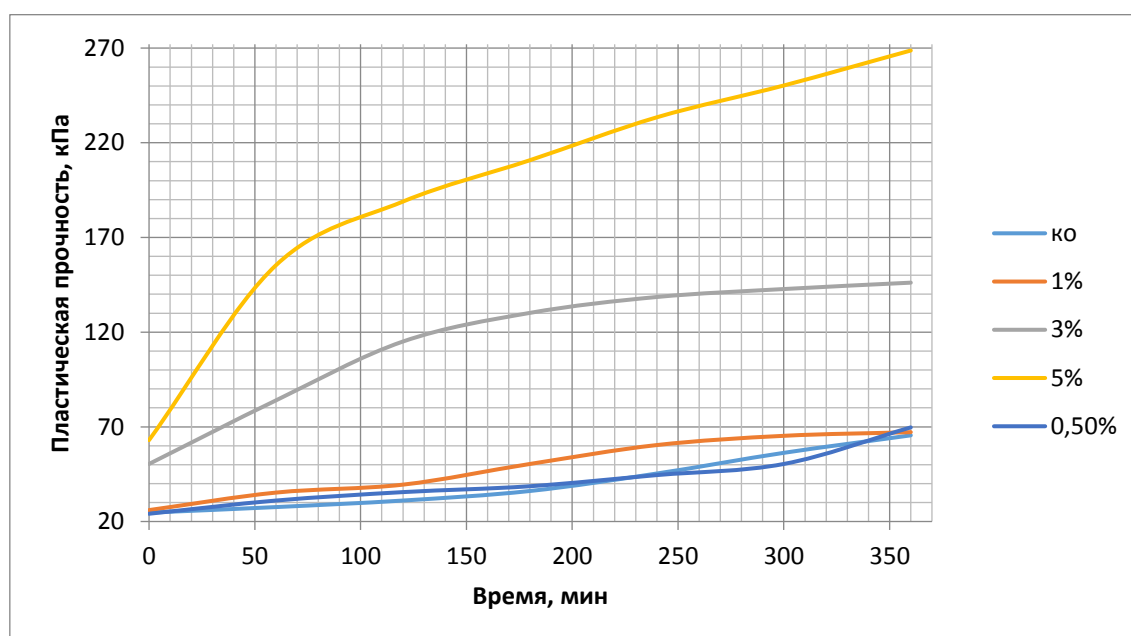


Рисунок 48 – Кривые зависимости пластической прочности известково-песчаной смеси от времени в присутствии модификатора – ГКАН

● – контрольный состав, ● – 0,5% ГКАН; ● – 1% ГКАН, ● – 3% ГКАН; ● – 5% ГКАН

Анализ полученных данных показывает, что ГКАН является эффективным модификатором строительной смеси на основе воздушной извести. Выявлено, что активное влияние на пластическую прочность модификатор начинает оказывать при дозировке 3%, масс от расхода воздушной извести. Таким образом дальнейшие исследования были направлены на получение ГКАН непосредственно из солевого шлака от переплавки алюминия.

**Выводы по главе 3**

В результате проведения экспериментально-теоретических исследований:

1. Установлена принципиальная возможность использования солевого шлака в качестве основного компонента при производстве минеральных вяжущих веществ и добавок-модификаторов строительных смесей.
2. Показано, что с наиболее эффективной областью применения солевого шлака являются строительные смеси на основе воздушной извести.
3. Разработан способ получения модификатора известкового вяжущего ГКАН в лабораторных условиях на основе модельных реактивов.
4. Продемонстрирована эффективность синтезированного модельного модификатора ГКАН путем построения реологических кривых.

## 4 ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГКАН НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

### 4.1 Получение образцов добавки-модификатора ГКАН из солевого шлака для проведения исследования

Для оценки возможности получения целевого продукта на основе техногенного сырья выполнена лабораторная апробация процесса и изготовлена опытная партия добавки из солевого шлака.

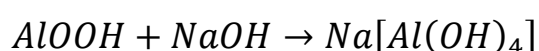
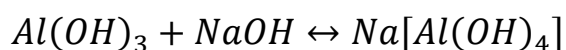
Основными этапами процесса являются:

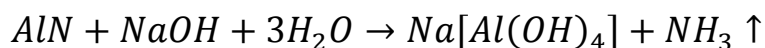
- механическая подготовка солевого шлака (дробление, помол);
- выщелачивание молотого солевого шлака раствором гидроксида натрия;
- фильтрация полученного раствора (отделение твердой и жидкой составляющей);
- промывка твердого остатка (красного шлама) от избытка щелочи;
- карбонизация алюминатного раствора;
- промывка полученного ГКАН;
- сушка ГКАН.

**Механическая подготовка** заключалась в предварительном дроблении исходного шлака в конусной лабораторной дробилки ВКМД-10, до получения фракции 0-5 мм, контроль максимальной крупности проводился при помощи сита, зерна, не прошедшие сито 5 мм, подвергались повторному дроблению. Далее производился помол в лабораторной шаровой мельнице МШЛ-14К до достижения удельной поверхности 1800-2000 см<sup>2</sup>/г (по ПСХ-2).

**Выщелачивание** осуществлялось с использованием раствора гидроксида натрия с концентрацией 20% масс. (рабочий раствор).

Процесс выщелачивания солевого шлака, с учётом его минерального состава может быть описан следующими общими уравнениями:





Выбор концентрации на этапе лабораторной апробации производился исходя из анализа литературных данных [62, 96, 117, 150]. Длительность процесса устанавливалась опытным путем. За количественную характеристику оптимума принято максимальное извлечение  $Al_2O_3$  при данной температуре. Для этого был поставлен кинетический эксперимент по выщелачиванию, в ходе которого устанавливалось количество извлечения алюминия в зависимости от времени. Во фторопластовый реактор объемом 1 литр помещалась навеска шлака, массой 150 г. Далее в реактор добавлялся рабочий раствор гидроксида натрия в количестве, обеспечивающим соотношение  $Ж/Т = 2/1$ . Процесс проводился при постоянном перемешивании. Температура в реакторе поддерживалась при помощи электроплиты и термоконтроллера «Термодат 12». Оптимальный температурный режим подбирался опытным путём. В итоге процесс выщелачивания для кинетического эксперимента, установлен  $80^\circ C$ , поскольку дальнейшее повышение температуры приводит к значительному пенообразованию и соответственно снижает технологичность процесса. С интервалом 15 минут из реактора отбиралась проба объемом 25-30 мл. Из полученной пробы отделялась растворная часть фильтрованием на вакуумном фильтре. Щелочной раствор исследовался методом эмиссионного спектрального анализа. Концентрация алюминия определялась с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000. По полученным значениям концентрации построена графическая зависимость изменения концентрации алюминия в растворе от времени. Предельно возможное количество алюминия, принятое в расчёте за 100%, установлено по данным элементного анализа. Зависимость извлечения алюминия от времени представлена на рисунке 49.

По результату кинетического эксперимента длительность лабораторного процесса выщелачивания принята равной 60 минут.

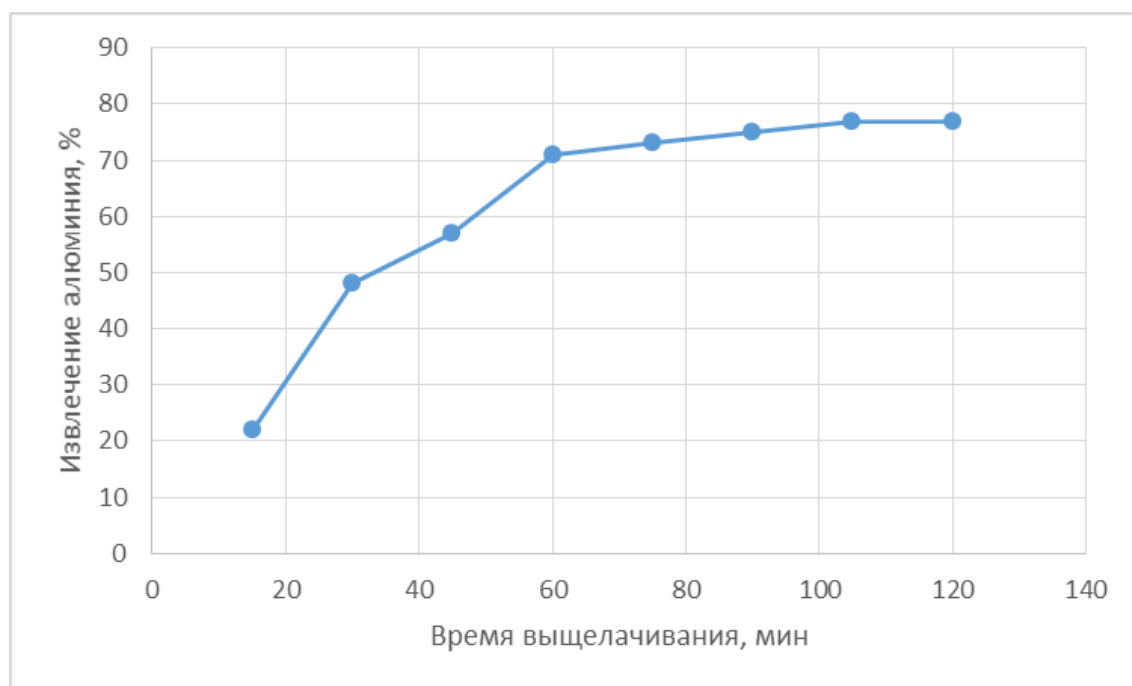


Рисунок 49 – Зависимость извлечения алюминия от времени выщелачивания

Процесс выщелачивания шлака проводился во фторопластовом реакторе объемом 2 литра. Реактор оборудован перемешивающим устройством турбинного типа. Общий вид лабораторной установки, а также иллюстрация к процессу выщелачивания представлены на рисунке 50.



Рисунок 50 Общий вид лабораторной установки для выщелачивания шлака

Перемешивание осуществлялось со скоростью 250 об/мин. Количество жидкой и твердой фазы устанавливалось посредством отношения:  $Ж/Т = 2/1$ , где Т – содержание твердой фазы, Ж – содержание жидкой фазы. Указанное соотношение выбрано исходя из предварительных экспериментов и анализа литературных данных [62, 96, 148]. Масса порошка шлака составила 600 г.

**Фильтрация** полученного алюминатного раствора осуществлялась в два этапа. На первом этапе проводилось осветление методом отстаивания в течении 2 часов, с целью повышения эффективности процесса фильтрации. На втором этапе осветленный алюминатный раствор сливался с осадка и подвергался фильтрованию на вакуумном фильтре с использованием фильтровальной бумаги «красная лента», «белая лента». Иллюстрации к процессу фильтрования приведены на рисунке 51.



Рисунок 51 процесс фильтрации алюминатного раствора

Полученный в результате фильтрации красный шлак отмывался от щелочи (репульпация) непосредственно на фильтре. После отмывки твердый остаток исследовался методом рентгеновской дифрактометрии, с целью оценки степени вовлечения минералов шлака в химический процесс. Полученный спектр представлен на рисунке 52.

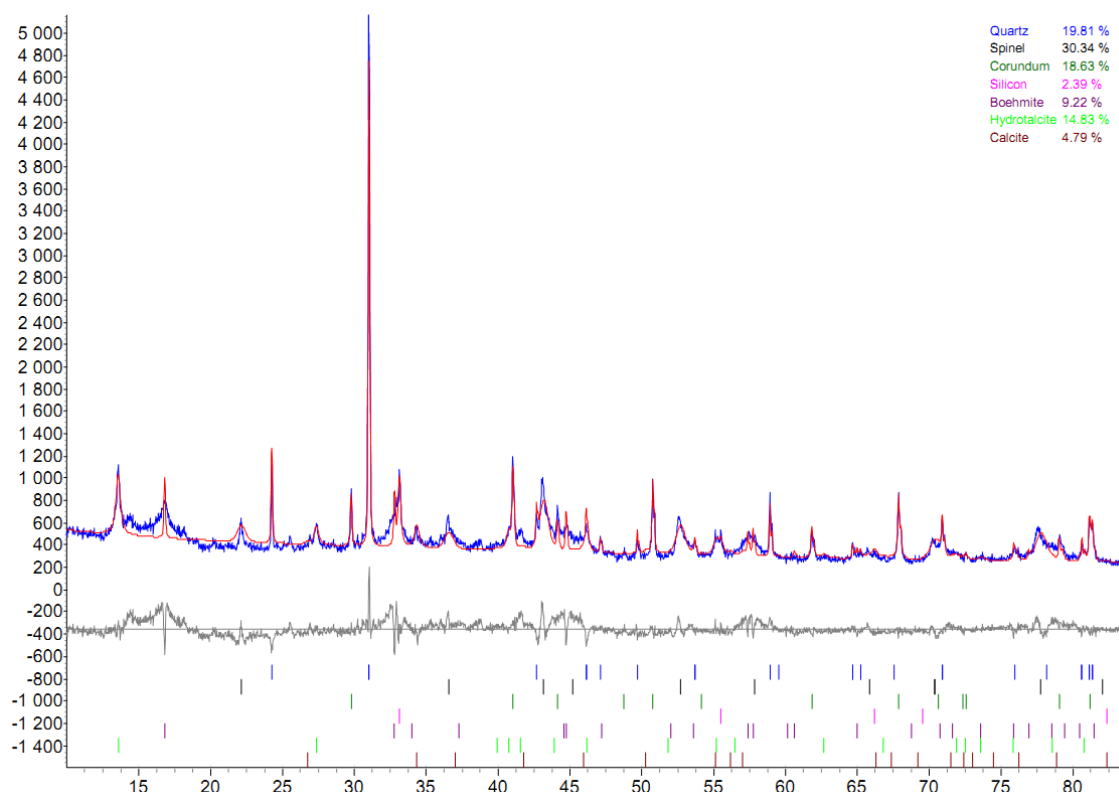


Рисунок 52 – Рентгенограмма шлама после выщелачивания

Указанным методом установлено наличие следующих минералов: корунд –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , кварц –  $\text{SiO}_2$ , шпинель –  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , кремний –  $\text{Si}$ , бемит  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})_3$ , гидроталькит –  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$ .

Количественный анализ проводился методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Результаты анализа представлены в Таблица 24.

Анализ полученных данных и сравнение их с минеральным составом исходного шлама позволяют заключить, что основными поставщиками алюминия в щелочной раствор являются модификации гидроксида алюминия (бемит, нордстандит). Минерал корунд практически не подвергается выщелачиванию при данных условиях. Также необходимо отметить, что в алюминатный раствор переходит незначительное (до 5%) количество кремния, в виде силиката натрия, что связано с наличием в составе шлама элементного кремния. Кремний в виде аморфного оксида кремния (гидратированный оксид кремния  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) возможно выделить отдельно, путём дробного осаждения. Данный вид добавки может быть

использован в виде техногенной пуццоланы. В данной работе такая необходимость не рассматривалась.

Таблица 24 – результаты количественного анализа методом Ритвельда

Минеральная фаза	%, масс. расчётные значения
бемит	9
шпинель	30
корунд	19
кварц	20
кремний	2
гидроталькит	15
кальцит $\text{CaCO}_3$	5
$R_p$	12,36

**Карбонизация** алюминатного раствора проводилась в стеклянной емкости, объемом 2 литра. Процесс осуществлялся путем барботирования раствора углекислым газом. Иллюстрации к лабораторному процессу карбонизации представлены на рисунке 53.



Рисунок 53 – Иллюстрации к процессу карбонизации

Углекислый газ использовался по ГОСТ 8050-85. Процесс проводился до достижения раствором водородного показателя рН – 8 [111, 149]. Контроль водородного показателя велся с использованием универсальной индикаторной бумаги. В конечной фазе карбонизации происходит образование тонкодисперсного порошка ГКАН.

**Фильтрация. Отмывка.** Полученный ГКАН отделялся от маточного раствора путём фильтрации на вакуумном фильтре. Далее проводилась репульпация раствором серной кислоты (концентрация 20 г/л) с целью удаления избытка щелочи.

**Сушка** ГКАН производилась в сушильном шкафу при температуре 100°C до достижения постоянной массы.

Синтезированный алюминат исследовался методом порошковой дифрактометрии. Полученная рентгенограмма представлена на рисунке 54.

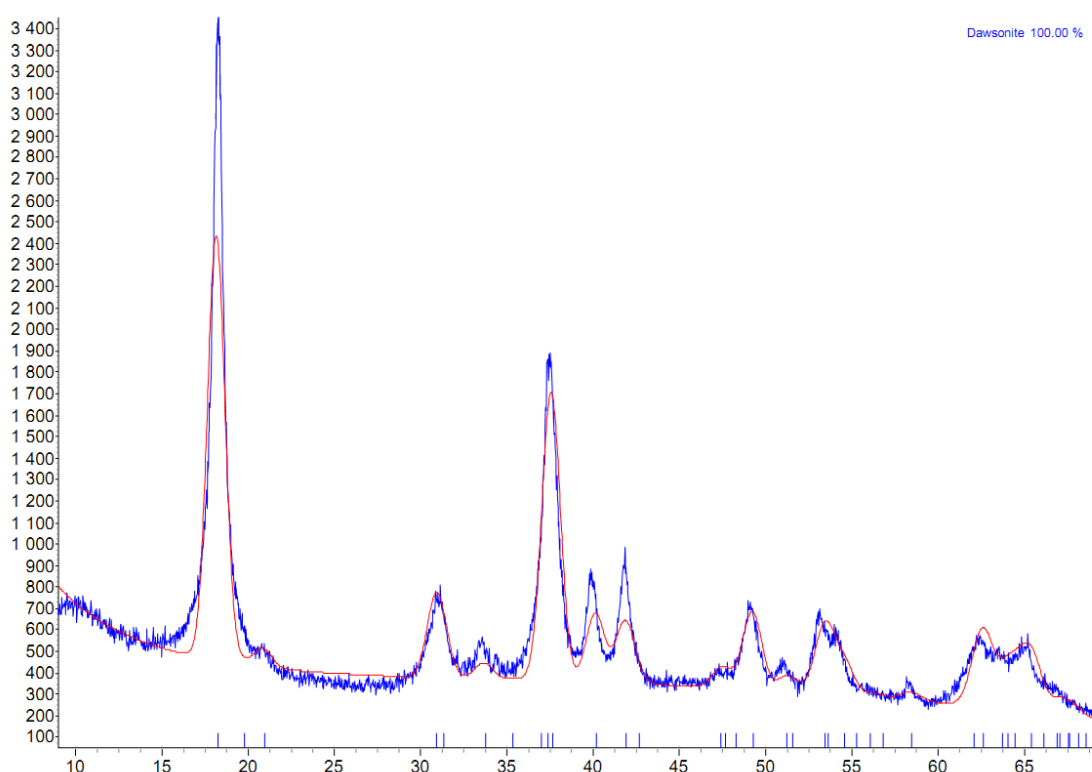


Рисунок 54 – Рентгенограмма полученного гидрокарбоалюмината натрия

Расшифровка рентгенограммы показала, что полученный материал представляет собой минерал давсонит, с общей формулой  $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ .

Таким образом лабораторно подтверждена возможность получения модификатора известкового вяжущего – ГКАН на основе солевого шлака и изготовлена опытная партия данного вещества для проведения дальнейших исследований.

#### **4.2 Исследование влияния ГКАН на структуру и технологические свойства известковых смесей**

Для проверки гипотезы влияния ГКАН на реологические характеристики растворных смесей на основе воздушной извести поставлен модельный эксперимент с использованием реометра Physica MCR 102, Anton Paar. Рабочая схема «плоскость-плоскость». Принцип определения реологических характеристик основан на измерении прибором усилия на валу рабочего органа, см рисунок 55.



Рисунок 55 – Рабочий орган прибора реометра Physica MCR 102, Anton Paar, тип «плоскость – плоскость»

Готовилось известковое тесто, отношение воды к извести 0,65, (в результате образуется известковое тесто с подвижностью, примерно соответствующее

нормальной густоте цементного теста, таким образом при интенсивной растирке достигается достаточно однородное распределение модификатора по объему смеси). Полученное тесто помещалось между рабочими плоскостями и производилось измерение крутящего момента рабочего органа. Далее измерение момента производилось в течении 60 минут с шагом 0,5 минут. Измеряемый параметр характеризует пластическую прочность растворной смеси. Таким образом получена реологическая кривая, показывающая зависимость пластической прочности растворной смеси от времени. Аналогичная кривая построена для известкового теста с добавкой ГКАН в количестве 3%. Результаты исследования представлены на рисунке 56.

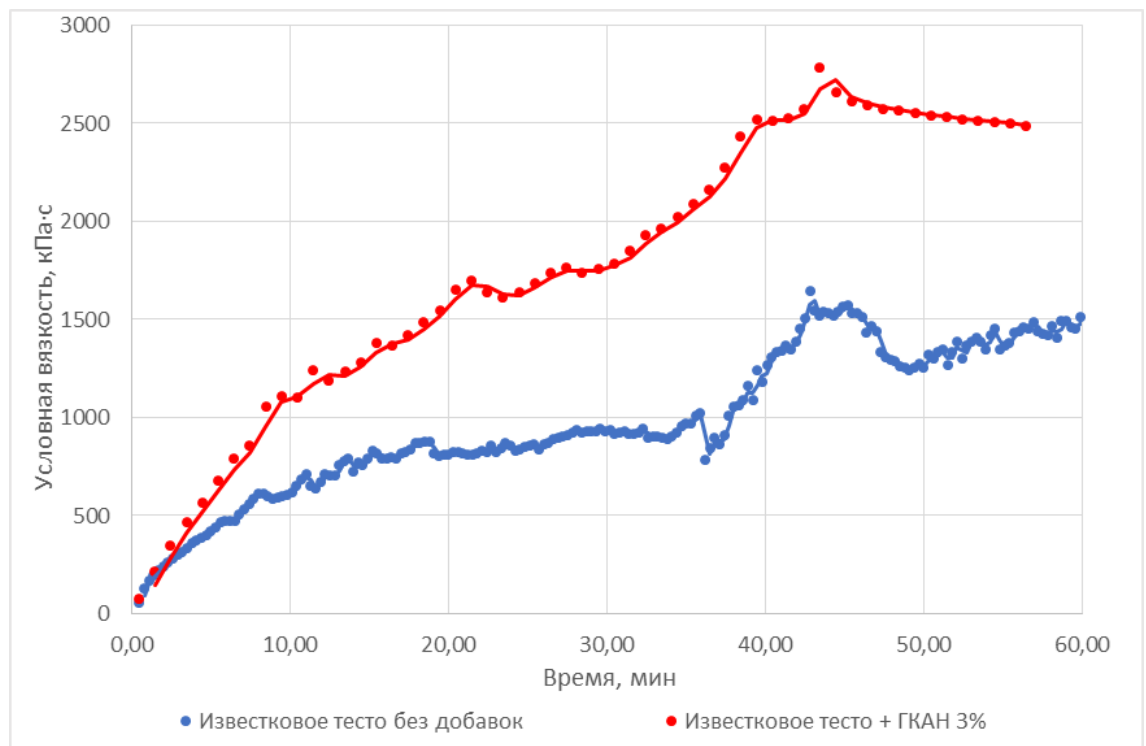
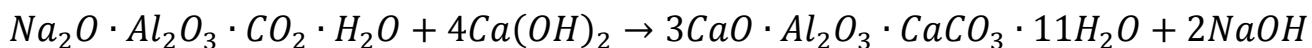


Рисунок 56 – Оценка кинетика структурообразования известкового теста

Анализ представленных зависимостей показывает значительное влияние ГКАН в количестве 3% от массы извести на динамику изменения пластической прочности известкового теста.

Механизм влияния модификатора на пластическую прочность очевидно связан с химическим взаимодействием модификатора и воздушной извести.

Согласно литературным данным [62, 96, 187] полученный модификатор – ГКАН способен реагировать с химической основой воздушной извести – гидроксидом кальция по следующей общей реакции:



В результате обменной реакции образуется гидрокарбоалюминат кальция  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$  (ГКАК).

Для подтверждения возможности протекания данной реакции проведен термодинамический расчёт, с целью определения изобарно изотермического потенциала (свободная энергия Гиббса) реакции в стандартных условиях (температура  $t = 25^\circ\text{C}$ , давление  $P = 1$  атм). Расчёт проводился согласно уравнению 5:

$$\Delta G_{298,15}^\circ = \Delta H_{298,15}^\circ - T \cdot \Delta S_{298,15}^\circ \quad (5)$$

где  $\Delta G_{298,15}^\circ$  – изобарно изотермический потенциал, кДж/моль;

$\Delta H_{298,15}^\circ$  – изменение энтальпии реакции, кДж/моль;

$\Delta S_{298,15}^\circ$  – изменение энтропии реакции, Дж/моль·К.

Тепловой эффект реакции определяется по уравнению 6:

$$\Delta H_{298,15}^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f, 298,15}^\circ \text{ прод} - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f, 298,15}^\circ \text{ исх} \quad (6)$$

где  $\sum \nu_i \cdot \Delta H_{f, 298,15}^\circ \text{ прод}$  – сумма теплот образования продуктов реакции;

$\sum \nu_i \cdot \Delta H_{f, 298,15}^\circ \text{ исх}$  – сумма теплот образования исходных веществ/

Изменение энтропии определяется по уравнению 7:

$$\Delta S_{298,15}^\circ = \sum \nu_i \cdot S_{298,15}^\circ \text{ прод} - \sum \nu_i \cdot S_{298,15}^\circ \text{ исх} \quad (7)$$

где  $\sum \nu_i \cdot S_{298,15}^{\circ}$  прод – сумма энтропии продуктов реакции;  $\sum \nu_i \cdot S_{298,15}^{\circ}$  исх – сумма энтропии исходных веществ.

Значения термодинамических параметров веществ, участвующих в химической реакции приведены в таблице 25, значения приведены для стандартных условий [114].

Таблица 25 – Значения термодинамических параметров при стандартных условиях

Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298,15}^{\circ}$ , Дж/моль·К
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	кр	1964,00	132,00
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	кр	987,25	76,2
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	кр	8212,83	655,65
$\text{NaOH}$	кр	427,01	52,34

Для указанного химического процесса получены значения:

$$\Delta H_{298,15}^{\circ} = -3153,84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta S_{298,15}^{\circ} = 0,32345 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta G_{298,15}^{\circ} = -3153,84 - 298,15 \cdot 0,32345 = -3153,84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Поскольку полученное значение  $\Delta G_{298,15}^{\circ} < 0$ , термодинамически реакция возможна.

Для подтверждения возможности протекания указанного химического процесса непосредственно в известковом тесте, проведен модельный эксперимент. Приготовлено тесто на основе воздушной извести с добавлением ГКАН в количестве 10% масс. от массы вяжущего. Количество модификатора выбиралась исходя из удобства выполнения аналитических исследований (малые дозировки снижают аналитический сигнал и соответственно затрудняют идентификацию новообразований). Водно-твердое отношение по массе принято также 0,65. Полученное тесто помещалось в металлическую кассетную форму с ячейкой в виде куба, ребро  $3 \times 3 \times 3$  см. Смесь твердела на воздухе в течении 7 суток. Далее образец

дробился в фарфоровой ступке и подвергался сушке при температуре  $100\pm 5^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Высушенный материал измельчался до состояния тонкого порошка в агатовой ступке. Порошок исследовался методом рентгеновской дифрактометрии. Полученный спектр представлен на рисунке 57.

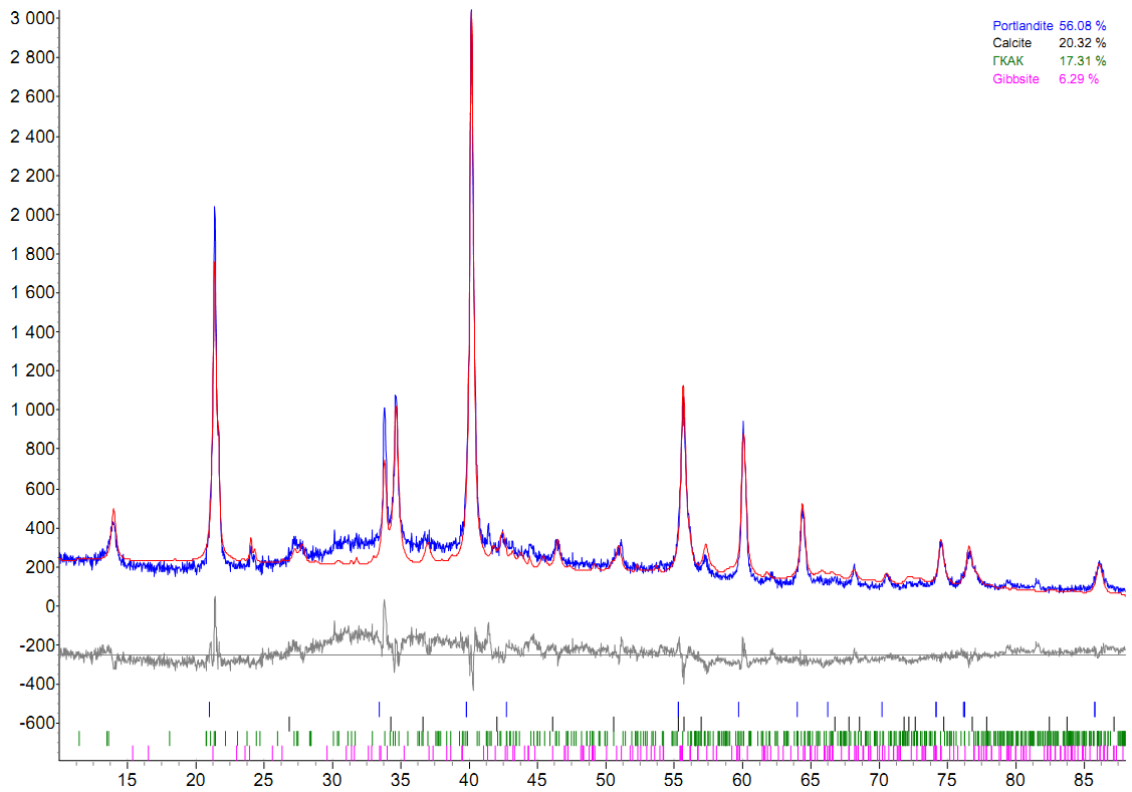


Рисунок 57 – Рентгенограмма известкового камня с добавкой 10% ГКАН

Расшифровка спектра показала наличие следующих минералов: портландит ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), гиббсит ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), ГКАК.

Наличие минерала кальцита объясняется процессом карбонизации известкового теста. Наличие примеси гиббсита обусловлено технологией получения ГКАН, примесь образуется в процессе карбонизации алюминатного раствора. Количество примеси гиббсита зависит от глубины проведения карбонизации и является управляемым параметром технологии синтеза ГКАН.

Наличие в известковом камне ГКАК подтверждает представленный механизм взаимодействия ГКАН с воздушной известью.

Фрагмент (скол) образца известкового камня исследовался с использованием электронного микроскопа. Скол помещался в камеру микроскопа, далее получено растровое изображение, рисунок 58. На рисунке видны зерна извести на поверхности которых формируются кристаллы ГКАК. Формируясь в пространстве между зернами извести, ГКАК влияет на силы трения между частицами вяжущего и тем самым способствует нарастанию пластической прочности и соответственно укоряет процесс схватывания известкового теста. Таким образом микроскопическими методами показан механизм влияния ГКАН на структуру известкового камня.

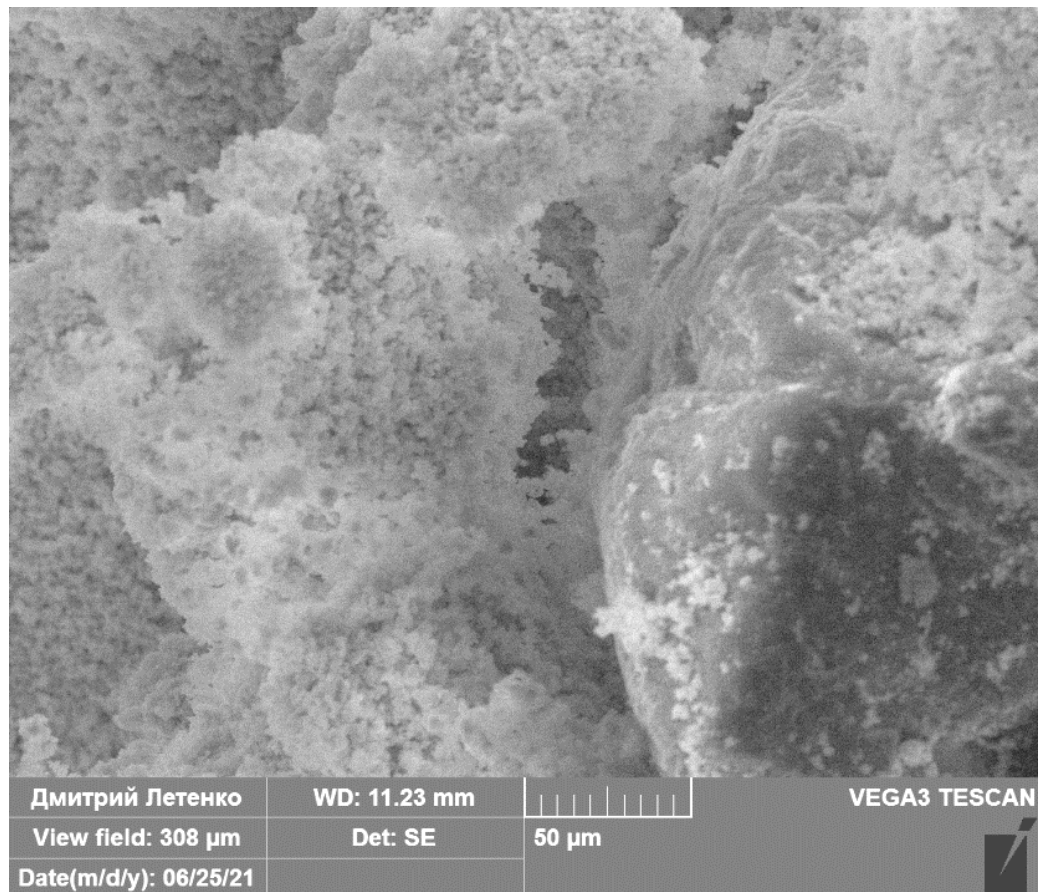


Рисунок 58 – Фотография скола известкового камня с добавкой 10% ГКАН

Для оценки влияния ГКАН на пластическую прочность растворных смесей на основе воздушной извести запроектирован базовый состав: соотношение по массе известь: песок принято 1:5. Количество воды затворения подбиралось с использованием встряхивающего стола согласно методике, ГОСТ 310.4 п.2.1. За

рабочую принята консистенция, соответствующая расплыву конуса  $140\pm 5$  мм после 30 встряхиваний. Модификатор вводился в базовый штукатурный состав в количестве 0,5, 1, 3 и 5% от массы извести, с целью определения возможного рабочего диапазона дозировок.

Для оценки эффективности работы ГКАН проведены сравнительные эксперименты, с использованием наиболее распространенных минеральных модификаторов известковых смесей: гипс строительный, портландцемент, глиноземистый цемент. Составы исследуемых смесей приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Вещественный состав исследуемых смесей

№ пп	Вид модифицирующей добавки	%, от массы извести	Состав смеси, гр:				Расплав конуса, мм
			Песок	Известь	Вода	Модификатор	
1	Контрольный (КО)	-	1625	325	361	-	144
2	ГКАН	0,5	1625	325	385	1,63	140
3	ГКАН	1	1625	325	395	3,25	142
4	ГКАН	3	1625	325	400	9,75	145
5	ГКАН	5	1625	325	420	16,25	142
6	Гипс строительный	0,5	1625	325	350	1,63	140
7	Гипс строительный	1	1625	325	365	3,25	145
8	Гипс строительный	3	1625	325	376	9,75	140
9	Гипс строительный	5	1625	325	382	16,25	145
10	Портландцемент	0,5	1625	325	275	1,63	140
11	Портландцемент	1	1625	325	275	3,25	145
12	Портландцемент	3	1625	325	335	9,75	145
13	Портландцемент	5	1625	325	360	16,25	143
14	Глиноземистый цемент	0,5	1625	325	357	1,63	140
15	Глиноземистый цемент	1	1625	325	364	3,25	143
16	Глиноземистый цемент	3	1625	325	381	9,75	145
17	Глиноземистый цемент	5	1625	325	394	16,25	144

Приготовление смесей осуществлялось с использованием лабораторного смесителя «Вибротехник С 2,0». Сухие смеси усреднялись в течение 3-х минут.

Растворная смесь готовилась с использованием стандартного смесителя по ГОСТ 30744-2001 п. 6.1. Время перемешивания смеси 3 минуты.

Ввиду наличия заполнителя оценка пластической прочности проводилась с использованием конического пластометра Ребиндера. Угол рабочего конуса  $45^\circ$ . Приготовленная смесь помещалась в кольцо прибора (Использовалось кольцо прибора Вика). Далее определялась сила, необходимая для погружения стандартного конуса на глубину 1 см. Иллюстрация к процессу определения пластической прочности приведена на рисунке 59.



Рисунок 59 – Определение пластической прочности коническим пластометром Ребиндера

Оценка пластической прочности проводилась в течении 360 мин. с интервалом 60 мин. Построены зависимости значения пластической прочности от времени. Результаты исследования представлены на рисунках 60-63.

Полученные зависимости позволяют оценить влияние различных модификаторов на пластическую прочность известково-песчаной смеси в интервале концентраций 0,5-5% от массы извести. Установлено, что среди использованных традиционных модификаторов наиболее эффективным ускорителем структурообразования является строительный гипс.

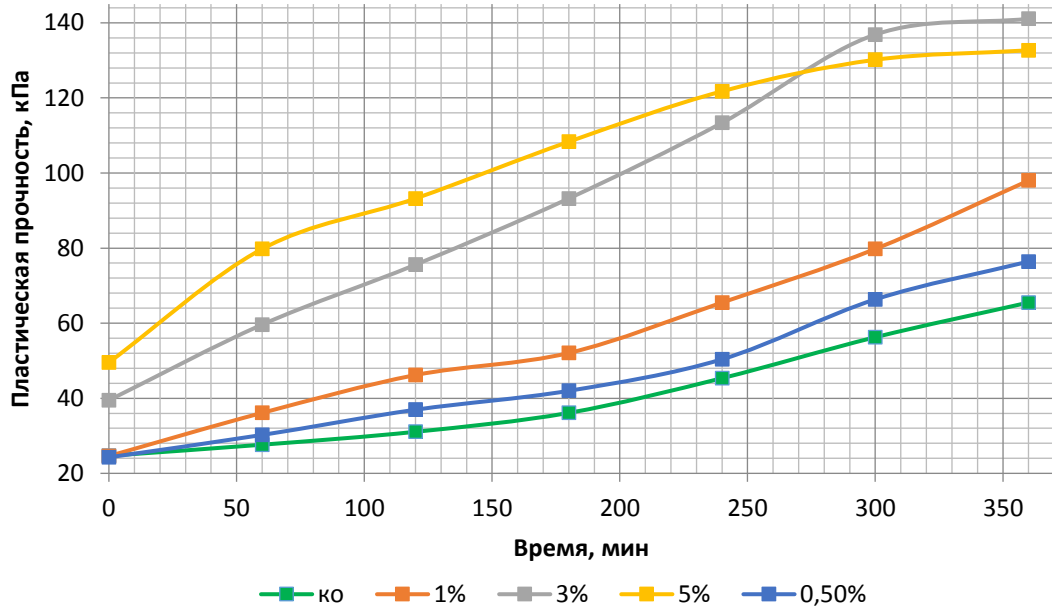


Рисунок 60 – Влияние добавки ГКАН на пластическую прочность известково-песчаной смеси

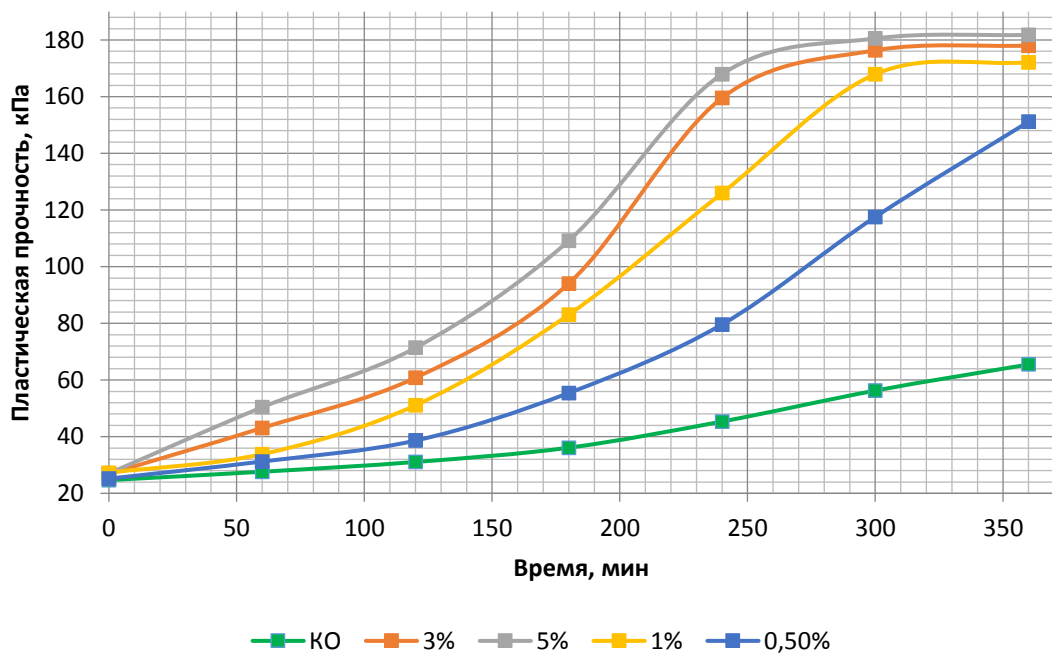


Рисунок 61 – Влияние добавки строительного гипса на пластическую прочность известково-песчаной смеси

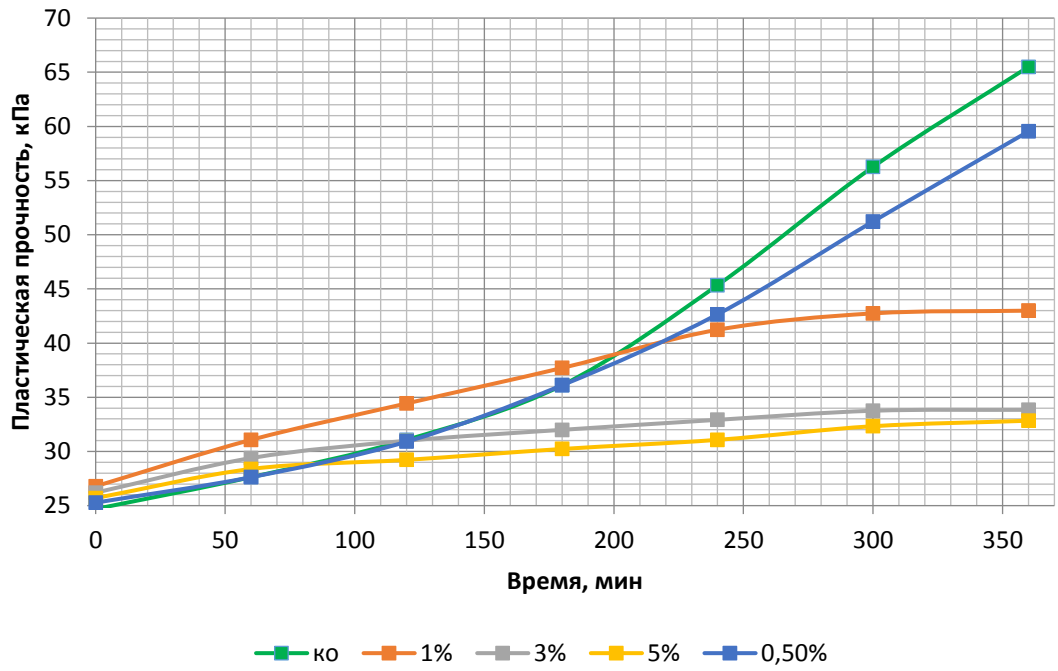


Рисунок 62 – Влияния добавки портландцемента на пластическую прочность известково-песчаной смеси

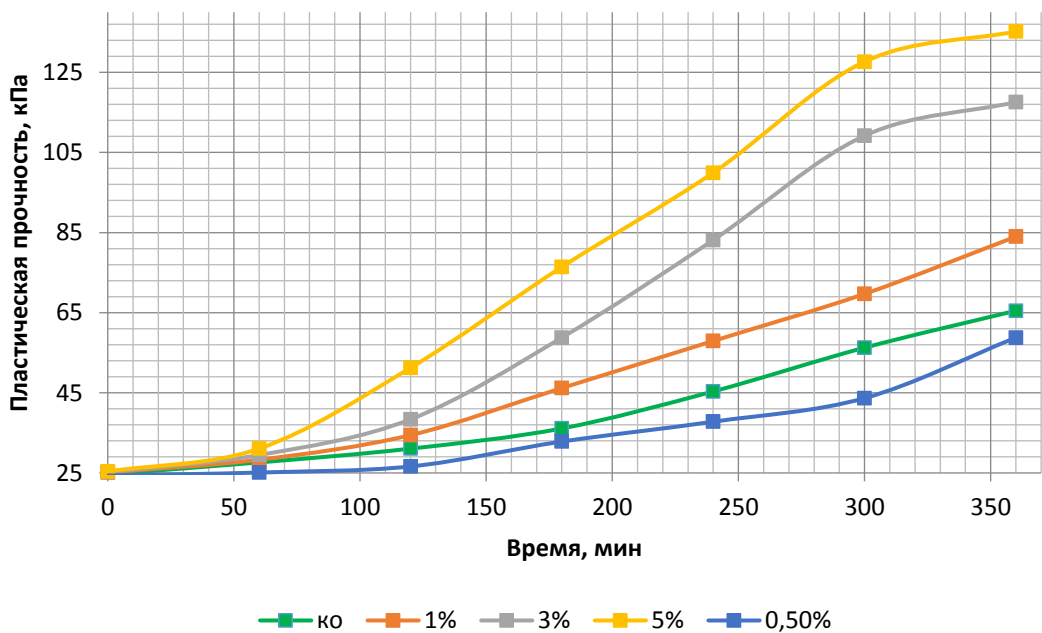


Рисунок 63 – Влияния добавки глиноземистого цемента на пластическую прочность известковой смеси

Отрицательное влияние портландцемента на прирост пластической прочности можно объяснить более длительными сроками схватывания по сравнению с гипсом и глиноземистым цементом. Также при взаимодействии портландцемента с водой образуется гидроксид кальция, создающий в растворе дополнительную щелочную среду, которая замедляет процесс структурообразования известкового камня.

Сравнительный анализ показывает, что в качестве структурообразующего компонента (ускорителя схватывания) ГКАН по эффективности сопоставим со строительным гипсом и глиноземистым цементом.

### **4.3 Исследование влияния ГКАН на свойства известково-песчаного раствора**

**Влияние модификатора на прочность известково-песчаного раствора** проводилась на стандартных образцах кубах  $7 \times 7 \times 7$  см. Образцы формовались из смесей составов, представленных в таблице 27. На каждый состав формировалась серия из трёх кубов. Образцы твердели 28 суток в камере хранения с влажностью не более  $(50 \pm 5)\%$ , температурой  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Определение прочности при сжатии выполнялось по ГОСТ Р 58767-2019. Результаты испытаний серий представлены в таблице 27.

Анализ полученных результатов показывает, что ГКАН в диапазоне концентраций 0,5-5% от массы извести, оказывает влияние на прочность при сжатии известково-песчаного раствора, увеличивая её на 49% по сравнению с контрольным составом. В исследуемом диапазоне массовых концентраций наибольший прирост прочности наблюдается у строительного гипса, до 289%.

Таблица 27 – Результаты определения прочности на сжатие известково-песчаных растворов

№ серии	Вид модифицирующей добавки	%, от массы извести	Предел прочности при сжатии, МПа
1	Контрольный (КО)	-	0,46
2	ГКАН	0,5	0,47
3		1	0,49
4		3	0,68
5		5	0,67
6		Гипс строительный	0,5
7	1		0,64
8	3		1,07
9	5		1,33
10	Портландцемент	0,5	0,47
11		1	0,52
12		3	0,55
13		5	0,59
14	Глиноземистый цемент	0,5	0,47
15		1	0,58
16		3	0,63
17		5	0,63

**Влияние модификатора на паропроницаемость известково-песчаного раствора** оценивалась по стандартной методике ГОСТ 25898-2012. Изготавливались образцы плитки размером 10×10×1 см. Плитки формовались из смесей, состав которых представлен в таблице... Образцы твердели 28 суток в камере хранения с влажностью не более (50±5)%, температурой (23±2)°С. Далее устанавливался показатель паропроницаемости. Результаты исследования представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Результаты определения паропроницаемости известково-песчаных растворов

№ серии	Вид модифицирующей добавки	%, от массы извести	Паропроницаемость $\mu$ , мг/(м <sup>2</sup> ·Па)
1	Контрольный (КО)	–	0,123
	ГКАН	0,5	0,119
		1	0,118
		3	0,114
		5	0,109
		Гипс строительный	0,5
	1		0,058
	3		0,052
	5		0,048
	Портландцемент	0,5	0,117
		1	0,108
		3	0,095
		5	0,093
	Глиноземистый цемент	0,5	0,062
		1	0,059
		3	0,055
		5	0,047

Анализ результатов показывает, что добавка ГКАН в исследуемых диапазоне концентраций снижает показатель паропроницаемости известково-песчаной смеси на от 3 до 7% по сравнению с контрольным составом. Самое значительное влияние на показатель паропроницаемости зарегистрировано при использовании глиноземистого цемента, до 60%.

Сравнение полученных данных позволяет провести анализ эффективности ГКАН в качестве модификатора строительной смеси на основе извести. В качестве критериев эффективности рассматривались влияние на структурообразование

(эффект ускорения), влияние на предел прочности при сжатии, а также показатель паропроницаемости по сравнению с контрольным составом.

Необходимо отметить, что явление ускорения следует считать положительной характеристикой модификаторов. Явление повышения прочности по сравнению с контрольным составом отрицательной (негативной) характеристикой по причине повышения риска разрушения основания, на которое будет наноситься строительная смесь. Также повышение прочности может негативно влиять на ремонтпригодность растворов.

Снижение паропроницаемости также является негативной характеристикой поскольку повышается риск разрушения растворов и основания за счёт конденсационных явлений. Более подробно о влиянии данных факторов рассказано в первой главе.

В результате анализа полученных числовых характеристик найдены оптимальные концентрации модификаторов с точки зрения баланса между положительным и отрицательным влиянием на свойства строительного состава на основе извести. Результаты испытаний известково-песчаных смесей и растворов с оптимальным количеством добавок представлены на рисунке 64 и в таблице 29.

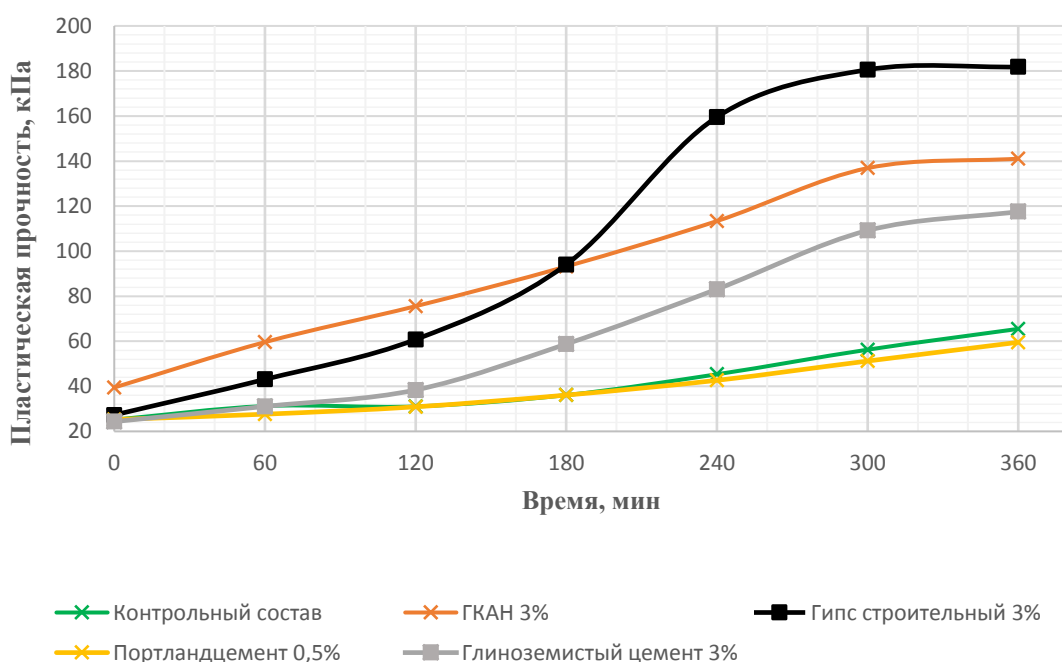


Рисунок 64 – Влияние добавок на пластическую прочность известково-песчаной смеси

Таблица 29 – Результаты определения прочности и паропроницаемости известково-песчаных растворов

№ п/п	Вид модифицирующей добавки	Кол-во добавки, % мас	Свойства известково-песчаного раствора	
			Предел прочности при сжатии, МПа / %	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па) / %
1	Раствор без добавок	0	0,46 / 100	0,123 / 100
2	ГКАН	3	0,68 / 149	0,114 / 93
3	Гипс строительный	3	1,07 / 233	0,052 / 42
4	Портландцемент	0,5	0,47 / 102	0,117 / 95
5	Глиноземистый цемент	3	0,63 / 137	0,055 / 45

Приведенные данные указывают на положительное влияние всех добавок, которое выражается в улучшении тех или иных характеристик известково-песчаного раствора. В частности, их введение способствует увеличению прочности затвердевшего раствора, однако это не снижает его ремонтпригодности. В этой связи добавка ГКАН уступает только гипсу, но при этом демонстрирует возможность значительного повышения пластической прочности, начиная с первых минут от приготовления. Добавки гипса и глиноземистого цемента также увеличивают данный показатель, но в более поздний по времени период. При этом, в отличие от ГКАН гипс и глиноземистый цемент до 2,5 раза снижают паропроницаемость затвердевшего раствора, которая является важнейшим и особо контролируемым функциональным свойством фасадной штукатурки. Добавка портландцемента практически не изменяет прочность и паропроницаемость исходного раствора, не проявляет себя и в процессе формирования пластической прочности, поэтому ее использование требует дополнительного обоснования.

#### **Выводы по главе 4**

В результате проведенного исследования:

1. Предложена и апробирована в лабораторных условиях технология переработки солевого шлака, в результате чего получен опытный образец добавки ГКАН для проведения дальнейших экспериментальных исследований.

2. Физико-химическими методами анализа раскрыт механизм воздействия ГКАН на известковое тесто, который заключается в формировании в процессе твердения кристаллов гидрокарбоалюмината кальция, которые располагаются в пространстве между зернами извести, усиливают силы трения между частицами вяжущего, тем самым способствует нарастанию пластической прочности и соответственно укоряет процесс схватывания известкового теста.

3. Установлено положительное влияние добавки ГКАН на технологические и эксплуатационные характеристики известкового теста и известково-песчаного раствора.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что по совокупности положительных эффектов наиболее эффективным структурообразующим компонентом в ряду применяемых в настоящее время добавок является предлагаемый модификатор ГКАН, который в первую очередь следует рассматривать в качестве ускорителя схватывания известковых смесей.

## 5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВКИ ГКАН ИЗ СОЛЕВОГО ШЛАКА И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА ЕЁ ЭФФЕКТИВНОСТИ В СОСТАВЕ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Целевым продуктом предлагаемого технологического решения является модификатор известкового вяжущего представляющего собой гидрокарбоалюминат натрия (калия). Ввиду отсутствия необходимости крупнотоннажного выпуска модификатора данный технологический процесс может быть реализован на небольших предприятиях, специализирующихся на переплавке алюминиевого лома.

Принципиальная технологическая схема переработки солевого шлака приведена на рисунке 65.

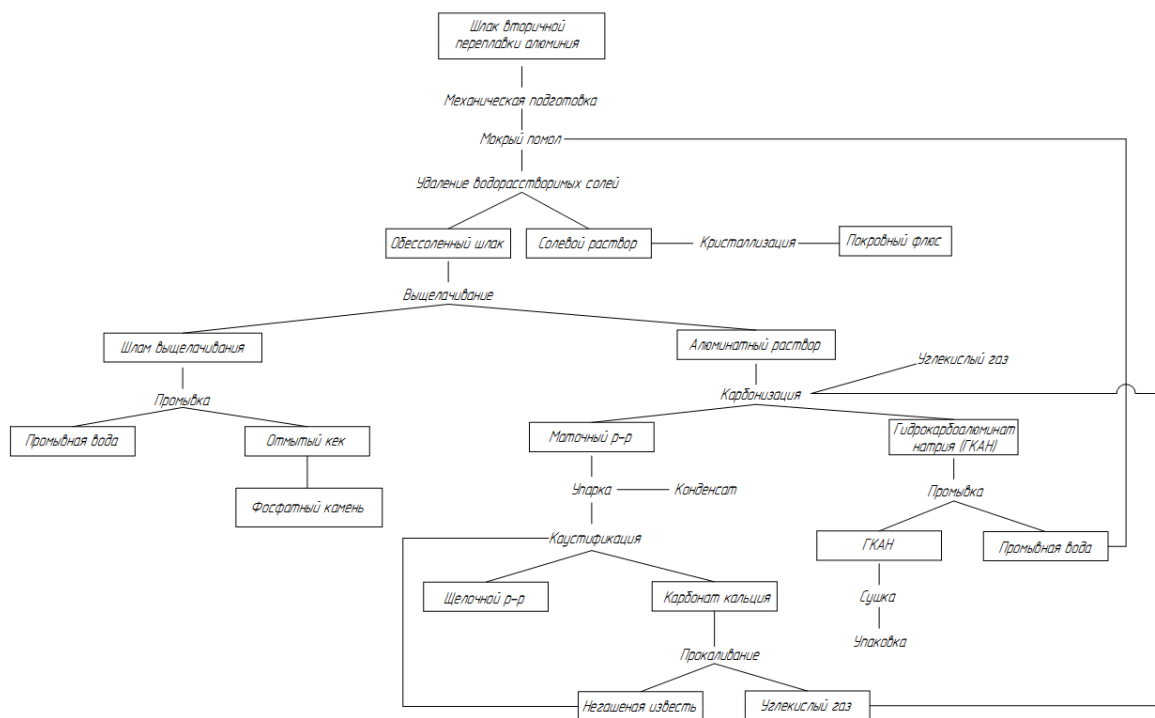


Рисунок 65 – Принципиальная схема переработки солевого шлака

Первичным этапом выделения алюминия из техногенного сырья является процесс выщелачивания, заключающийся в обработке материала раствором

щелочи (NaOH, KOH). В результате данного процесса большая часть алюминия переходит в раствор в виде алюмината.

На процесс выщелачивания сырьевого материала оказывают влияние следующие основные факторы: дисперсность материала, концентрация щелочи, минеральный состав сырья, температура, время выщелачивания и др.

Скорость растворения любого вещества выражается уравнением 8 [123]:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot S}{\delta} (C_{\text{нас}} - C) = K \cdot S \cdot (C_{\text{нас}} - C) \quad (8)$$

где  $C_{\text{нас}}$  – концентрация насыщенного раствора растворяемого вещества;

$C$  – концентрация растворяемого вещества;

$D$  – коэффициент диффузии;

$\delta$  – толщина диффузионного слоя;

$S$  – поверхность раздела фаз;

$K$  – коэффициент растворения.

Очевидно, что на скорость процесса оказывает влияние поверхность раздела фаз. Для увеличения поверхности, солевой шлак подвергается механической обработке, которая включает крупное и среднее дробление. Далее осуществляется мокрый помол. Тонина помола устанавливается опытным путем и зависит от минерального состава прорабатываемого сырья. Также необходимо учитывать, что повышение тонины помола снижает производительность мельницы, повышает энергозатраты и затрудняет последующие технологические процессы (отмывка, фильтрация, отстаивание и т.д.).

Скорость любого процесса определяется скоростью самой медленной стадии. В случае растворения вещества самой медленной стадией является диффузия растворенного вещества от поверхностного слоя. Для уменьшения толщины диффузионного слоя необходимо производить перемешивание смеси.

Концентрация щелочи влияет на скорость процесса растворения, однако высокая концентрация увеличивает расход воды на промывку шламов, ускоряет

процесс коррозии оборудования. Концентрация щелочи также выбирается в зависимости от параметров перерабатываемого материала.

Температура является самым одним из самых действенных факторов, определяющих скорость протекания любого химического процесса. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, формула 9 [17]:

$$\ln K = \frac{A}{T} + B \quad (9)$$

где  $A$ ,  $B$  – постоянные величины, характерные для данной реакции;

$T$  – температура процесса.

Постоянная  $A$  – характеризует энергию активации процесса. Величина энергии активации является отрицательной, следовательно, с ростом температуры увеличивается логарифм константы скорости.

Увеличение температуры снижает вязкость растворов, что приводит к увеличению коэффициента диффузии и соответственно ускоряет процесс. Также с ростом температуры как правило увеличивается растворимость, что также приводит к росту скорости. Влияние температуры на процесс выщелачивания через указанные величины можно представить через уравнение 10 [62, 96]:

$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3 \cdot \pi \cdot d \cdot \mu} \quad (10)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$N$  – Число Авогадро;

$\mu$  – вязкость раствора;

$d$  – диаметр частицы

Таким образом при проектировании технологического процесса необходимо учесть следующие факторы, позволяющие обеспечить эффективность принятых технологических решений:

- необходимо обеспечить максимальную скорость самой длительной стадии процесса, для этого необходимо организовать измельчение исходного шлака;
- синтез необходимо вести при нагревании
- в процессе выщелачивания необходимо обеспечить перемешивание реакционной среды

### **5.1 Разработка технологических решений получения добавки ГКАН в промышленно значимых объемах**

Апробация технологического процесса проводилась на производственной площадке (лаборатории) АО «ГК «Русредмет». В результате апробации была синтезирована опытно-промышленная партия гидрокарбоалюмината натрия (минерал давсонит). На основе химического состава шлака составлен материальный баланс по технологическим переделам переработки 1 тонны солевого шлака.

**Механическая подготовка.** Механическая подготовка шлака заключалась в измельчении исходного материала до максимальной крупности 10 мм, с последующим помолем. Процесс измельчения проводился в дробилке щекового или конусного типа. Далее рассев полученного материала на грохотах, с организацией замкнутого цикла. Иллюстрации к процессу механической подготовки шлака приведены на рисунке 66.

Материал, прошедший классификацию, поступает в промежуточный бункер-накопитель, из которого осуществляется подача в шаровую мельницу. В мельнице осуществляется мокрый помол, после которого полученный шлам подается на операцию обессоливания.

**Удаление водорастворимых солей.** Солевая составляющая представляет собой водорастворимые соли, которые выполняют роль флюса в процессе переплавки алюминиевого лома. Чаще всего используют хлориды натрия и калия, а также их сочетания. Но в зависимости от состава перерабатываемого лома могут использоваться:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ , а также, применяют фториды:  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ . Процесс обессоливания осуществляется в емкостях, оборудованных

перемешивающим устройством (лопастная или рамная мешалка). Полученный водный раствор солей собирается в накопительной ёмкости для последующей подачи в кристаллизатор. Полученная соль может быть использована в качестве покровного флюса при переплавки алюминиевого лома. Иллюстрации к процессу обессоливания приведены на рисунке 67.



Рисунок 66 – Иллюстрации к процессу механической подготовки шлама



Рисунок 67 – Иллюстрации к процессу удаления водорастворимых солей

В таблице 30 приведен материальный баланс по технологическому переделу обессоливания. Для расчёта баланса использовался усредненный химический состав шлака, а также, принятое по результатам предварительных исследований соотношение твердой и жидкой фазы один к одному ( $T/J = 1/1$ ). Влажность материала после фильтрации принята 25%.

Таблица 30 – Материальный баланс процесса обессоливания исходного шлака (водное выщелачивание)

Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
<b>1. Исходный солевой шлак, в т.ч.</b>		<b>1000,00</b>	<b>1. Обессоленный шлак, в т.ч.</b>		<b>1309,49</b>
Na <sub>2</sub> O	0,45	4,48	Na <sub>2</sub> O	0,03	0,448
MgO	3,78	37,76	MgO	2,88	37,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,20	412,02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,46	412,02
SiO <sub>2</sub>	6,73	67,30	SiO <sub>2</sub>	5,14	67,30
K <sub>2</sub> O	0,79	7,86	K <sub>2</sub> O	0,06	0,786
CaO	1,71	17,07	CaO	1,30	17,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	25,06	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91	25,06
CuO	1,20	12,02	CuO	0,92	12,02
F	1,70	17,00	F	0,78	10,23
			H <sub>2</sub> O	25	327,37
<b>2. Вода</b>		<b>1000,00</b>	<b>2. Солевой раствор, в т.ч.</b>		<b>690,51</b>
			Na <sub>2</sub> O	0,58	4,03
			K <sub>2</sub> O	1,02	7,08
			F	0,98	6,77
			H <sub>2</sub> O	97,41	672,63

Согласно расчётам, при обессоливании образуется порядка 18 кг водорастворимых солей с тонны перерабатываемого материала. Решение по

необходимости данного передела необходимо принимать исходя из химического состава сырья.

**Выщелачивание.** Обессоленный шлак подвергается выщелачиванию в ёмкостях, путем обработки раствором гидроксида натрия. Процесс производится в емкостях, оборудованных перемешивающим устройством (лопастная или рамная мешалка). Ёмкость должна быть оборудована рубашкой для осуществления подогрева реакционной среды. Необходимо отметить, что шлак переплавки алюминия можно отнести к легко-вскрываемым (с точки зрения перехода алюминия в раствор) материалом и необходимости в использовании автоклавного оборудование нет.

С целью определения оптимальной концентрации гидроксида натрия в заводских условиях поставлен дополнительный кинетический эксперимент. Концентрация щёлочи варьировалась в диапазоне 100-250 г/л. Навески шлака массой 150 г помещались в фторопластовые реакторы. Далее в реакторы добавлялись растворы гидроксида натрия с концентрациями 100-250 г/л с шагом 25 г/л. Выщелачивание проводилось в течение 1 часа. Далее полученные алюминатные растворы фильтровались. Из каждого объема отбирались аликвоты, которые исследовались методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Устанавливалась концентрация  $Al_2O_3$  в пробе. Также рассчитывался щелочной модуль  $\alpha_k$  по формуле 11.

$$\alpha_k = \frac{Na_2O}{Al_2O_3} \quad (11)$$

Результаты исследования приведены в таблице 31.

Расчётным путём установлено извлечение алюминия E,% в пересчёте на  $Al_2O_3$  при различных значениях концентрации щёлочи  $C(NaOH)$ , г/л. Полученные данные представлены в виде графической зависимости на рисунке 68.

По экспериментальным данным выполнена логарифмическая аппроксимация с использованием программной среды EXEL. Получено эмпирическая зависимость степени извлечения от концентрации гидроксида натрия, формула 12.

Таблица 31 – Результаты анализа алюминатных растворов

№ опыта	C (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), г/л	C (NaOH), г/л	Щелочной модуль α <sub>к</sub>
1	28,4	100	1,47
2	30,4	125	1,71
3	32,9	150	1,90
4	35,4	175	2,06
5	37,2	200	2,24
6	39,4	225	2,38
7	40,7	250	2,56
8	41,2	275	2,78
9	41,9	300	2,99

$$E = 23,182 \cdot \ln(C(\text{NaOH})) - 57,822 \quad (12)$$

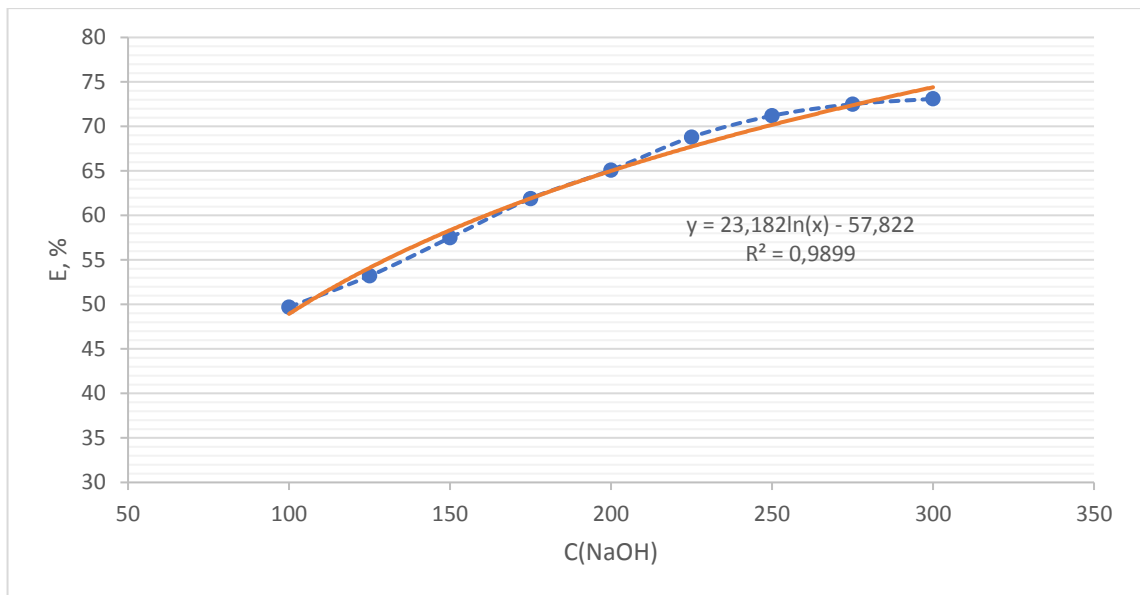


Рисунок 68 – Зависимость извлечения алюминия в раствор E, % от концентрации гидроксида натрия C(NaOH), г/л

Анализ данных показывает, что увеличению концентрации NaOH приводит к увеличению степени извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор. При концентрации щелочи выше 250 г/л извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышается не значительно. Принимая во внимание значение щелочного модуля, степень извлечения алюминия, а также

экономический фактор, в дальнейших технологических операциях рабочая концентрация щелочи  $C(\text{NaOH})$  принята 230 г/л. [26]

Выщелачивание проводилось в полипропиленовых реакторах объемом 100 литров. Реакторы оборудованы перемешивающим устройством. Общий вид технологического процесса представлен на рисунке 69.



Рисунок 69 – Иллюстрации к процессу выщелачивания

Длительность процесса составила один час. Далее производится отделение алюминатного раствора от шлама путём фильтрации. С этой целью можно использовать рамный фильтр-пресс или автоматический фильтр-пресс (ФПАКМ). Предложенные аппараты работают в периодическом режиме, а также позволяют осуществлять процесс промывки шлама. В условиях опытно промышленной площадки фильтрация осуществлялась с использованием нутч-фильтра. Рабочий объем камеры 40 л. В качестве фильтрующего материала использовалась фильтровальная бумага «Синяя лента» и нетканое полотно (спанбонд). Общий вид процесса представлен на рисунке 70.



Рисунок 70 – Иллюстрации к процессу фильтрации алюминатного раствора

Полученный раствор разбавляют для снижения потерь  $Al_2O_3$  по причине самопроизвольного разложения насыщенного раствора. Полученный шлам после фильтрации дважды репульпируется (промывается непосредственно на фильтре), первичный промывной раствор возвращается в технологический процесс на стадию выщелачивания. Отмытый шлам может быть использован в технологии керамики, в качестве пигментной добавки, а также в качестве основы для фосфатного связующего. Далее алюминатный раствор подвергается разложению путем карбонизации.

Материальный баланс процесса выщелачивания приведен в Таблица . Принято соотношение твердой и жидкой фазы один к двум ( $T/J = 1/2$ ). Использована щелочь – NaOH с концентрацией  $\approx 20\%$ , масс. Влажность материала после фильтрации принята 30%. При промывке соотношение твердой и жидкой фазы принято один к одному ( $T/J = 1/1$ ).

Согласно расчётам, в процессе выщелачивания, с тонны перерабатываемого шлака образуется порядка 3160 кг алюминатного раствора, а также 947 кг красного шлама (кек выщелачивания).

Таблица 32 – Материальный баланс процесса выщелачивания

Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
<b>1. Обессоленный шлак, в т.ч</b>	0	<b>1309,49</b>	<b>1. Кек, в т.ч.</b>		<b>947,12</b>
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,45	Na <sub>2</sub> O	0,00	0,01
MgO	2,88	37,76	MgO	3,99	37,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,46	412,02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,01	94,76
SiO <sub>2</sub>	5,14	67,30	SiO <sub>2</sub>	7,03	66,63
K <sub>2</sub> O	0,06	0,79	K <sub>2</sub> O	0,00	0,02
CaO	1,30	17,07	CaO	1,80	17,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91	25,06	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,65	25,06
CuO	0,92	12,02	CuO	1,27	12,02
F	0,78	10,23	F	1,08	10,23
H <sub>2</sub> O	25,00	327,37	H <sub>2</sub> O	30	284,14
<b>2. Щелочной раствор, в т.ч.</b>		<b>2618,98</b>	<b>2. Аллюминатный раствор, в т.ч.</b>		<b>3159,27</b>
Na <sub>2</sub> O	15,50	405,83	Na <sub>2</sub> O	10,29	325,08
H <sub>2</sub> O	84,50	2213,1	MgO	0,00	0,00
<b>3. Вода на промывку-1</b>		<b>947,12</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,26	292,53
<b>4. Вода на промывку-2</b>		<b>947,12</b>	SiO <sub>2</sub>	0,01	0,40
			K <sub>2</sub> O	0,02	0,73
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			H <sub>2</sub> O	80,41	2540,52

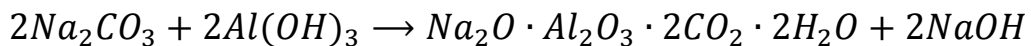
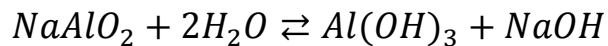
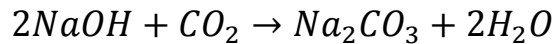
Продолжение Таблицы 32

Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
			<b>3. Промвода-1</b>		<b>1024,65</b>
			Na <sub>2</sub> O	5,94	60,89
			MgO	0,00	0,00
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,61	16,48
			SiO <sub>2</sub>	0,01	0,13
			K <sub>2</sub> O	0,00	0,02
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			H <sub>2</sub> O	92,43	947,12
			<b>4. Промвода-2</b>		<b>691,67</b>
			Na <sub>2</sub> O	2,94	20,30
			MgO	0,00	0,00
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	8,24
			SiO <sub>2</sub>	0,02	0,13
			K <sub>2</sub> O	0,00	0,01
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			H <sub>2</sub> O	95,85	662,99
<b>Итого</b>		<b>5822,72</b>	<b>Итого</b>		<b>5822,72</b>

**Карбонизация алюминатного раствора.** Карбонизация производится в аппаратах карбонизаторах, представляющих собой цилиндрические ёмкости, снабженные цепной мешалкой. Углекислый газ подается в ёмкость с нижней части

аппарата. Процесс заключается в загрузке алюминатного раствора, барботажа углекислым газом, откачки полученной пульпы для отмывки.

Химизм процесса заключается в насыщении щелочного раствора алюмината углекислым газом. Процесс карбонизации происходит в несколько стадий и может быть описан следующими химическими уравнениями:



В результате взаимодействия углекислого газа с гидроксидом натрия происходит связывание щёлочи с образованием карбоната натрия. В результате концентрация щелочи снижается. Это приводит к снижению устойчивости алюминатного раствора, который разлагается на гидроксид алюминия и гидроксид натрия. В результате взаимодействия карбоната натрия и гидроксида алюминия образуется ГКАН. Максимальный выход целевого продукта возможен только в случае полной карбонизации алюминатного раствора. Для отработки данной технологической операции поставлен кинетический эксперимент, в ходе которого из карбонизируемого раствора с течением времени отбиралась аликвота, объемом 100 мл. Методом титриметрии устанавливалась концентрация алюминия (в пересчёте на  $Al_2O_3$ ), а также концентрация каустической и углекислой щелочи (в пересчёте на  $Na_2O$ ) [129]. В результате исследования получены графические зависимости концентрации  $Al_2O_3$  и  $Na_2O_k$  (каустическая щелочь) от концентрации  $Na_2O_y$  (общая щелочь). Зависимость представлена на рисунке 71. Анализ полученной зависимости позволяет определить оптимальный режим карбонизации, при котором подача газа прекращается в момент снижения концентрации  $Al_2O_3$  в маточном растворе менее 0,1 г/л и менее 0,5 г/л каустической щелочи ( $Na_2O_k$ ).

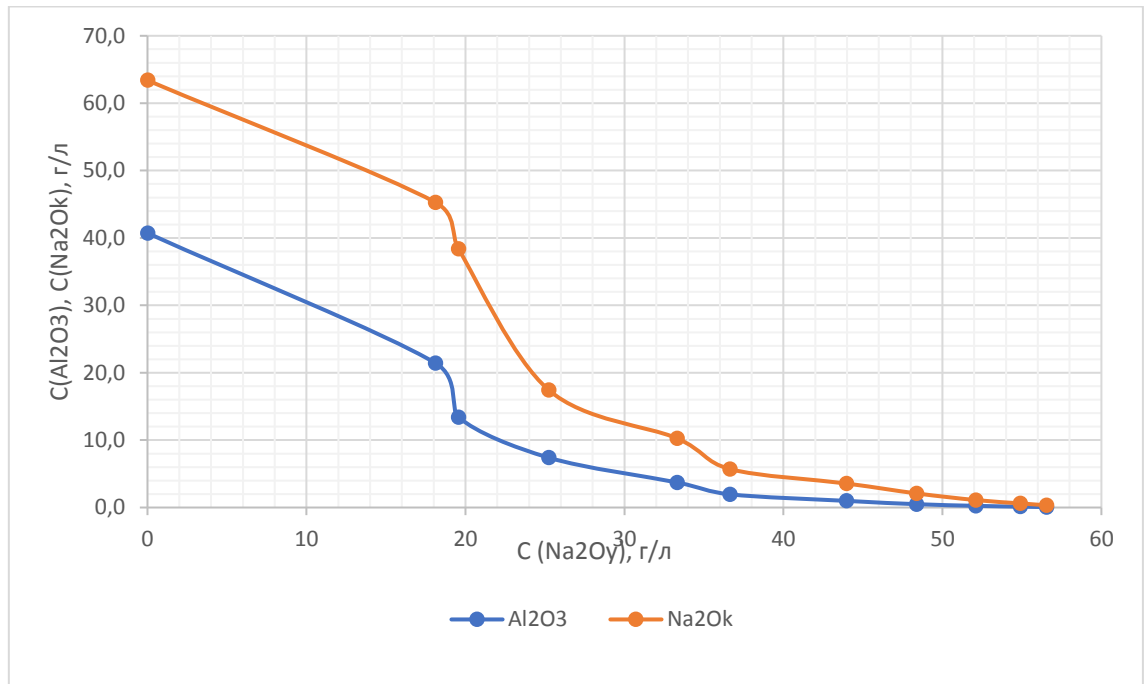


Рисунок 71 – Зависимость концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O<sub>к</sub> от концентрации Na<sub>2</sub>O<sub>у</sub>

В результате процесса получается максимально возможный выход целевого продукта и маточный раствор. ГКАН отделяется от маточного раствора фильтрованием с использованием нутч-фильтра. Фильтрация также может быть осуществлена на рамных фильтр-прессах или автоматическом фильтр-прессе (ФПАКМ). После фильтрации ГКАН подвергается отмывке до достижения pH=8. Водородный показатель контролировался с помощью универсальной индикаторной бумаги. Иллюстрации к процессу карбонизации приведены на рисунке 72.

Далее материал подвергается сушке при температуре 100°C. После материал подвергается помолу в валковой мельнице и упаковывается.

Материальный баланс процесса карбонизации приведен в Таблица .

При фильтрации ГКАН принято соотношение твердой и жидкой фазы один к одному (Т/Ж = 1/1). Влажность ГКАН после фильтрации принято 25%.



Рисунок 72 – Иллюстрации к процессу карбонизации

Таблица 33 – Материальный баланс карбонизации алюминатного раствора

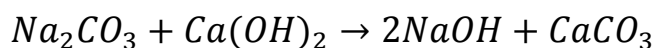
Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
<b>1. Объединенный алюминатный раствор, в т.ч.</b>		<b>4183,92</b>	<b>1. Гидрокарбоалюминат натрия, в т.ч.</b>		<b>1382,87</b>
Na <sub>2</sub> O	9,23	385,97	Na <sub>2</sub> O	13,58	187,84
MgO	0,00	0,00	MgO	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,39	309,02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,35	309,02
SiO <sub>2</sub>	0,01	0,54	SiO <sub>2</sub>	0,04	0,54
K <sub>2</sub> O	0,02	0,75	K <sub>2</sub> O	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	CaO	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	CuO	0,00	0,00
F	0,00	0,00	F	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	83,36	3487,64	CO <sub>2</sub>	19,29	266,76
			H <sub>2</sub> O связ.	19,74	273,00
			H <sub>2</sub> O физ.	25,00	345,72

Продолжение Таблицы 33

Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
<b>3. Вода на промывку</b>		<b>1382,87</b>	Na <sub>2</sub> O	5,07	178,31
			MgO	0,00	0,00
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
			K <sub>2</sub> O	0,02	0,75
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			CO <sub>2</sub>	3,60	126,62
			H <sub>2</sub> O	91,32	3214,65
			<b>3. Промвода, в т. ч.</b>		<b>1071,03</b>
			Na <sub>2</sub> O	1,85	19,81
			MgO	0,00	0,00
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
			K <sub>2</sub> O	0,00	0,00
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			CO <sub>2</sub>	1,31	14,07
			H <sub>2</sub> O	96,84	1037,15
			<b>4. ПГС</b>		<b>407,44</b>
<b>Итого</b>		<b>6381,67</b>	<b>Итого</b>		<b>6381,67</b>

Согласно расчётам, при карбонизации алюминатного раствора, с тонны перерабатываемого шлака образуется порядка 1383 кг ГКАН, а также 3520 кг маточного раствора.

**Каустификация маточного раствора.** После фильтрации ГКАН остаётся маточный (содовый) раствор, который подаётся на каустификацию. Каустификация – это часть технологического процесса, позволяющая сократить потери гидроксида натрия и вернуть его в технологический цикл. Процесс может быть осуществлен в цилиндрических ёмкостях, оборудованными перемешивающим устройством (лопастная или рамная мешалка). Химическая сущность процесса заключается в взаимодействии соды с гидроксидом кальция (используется гашеная известь). В результате образуется карбонат кальция и щелочной раствор, который возвращается в технологический процесс на стадию выщелачивания. Реакция представлена ниже



Полученный карбонат кальция может быть использован в качестве сырья для получения извести, которая в свою очередь возвращается в технологический процесс на стадию каустификации.

Перед подачей раствора на каустификацию производится упаривание, с целью повышения каустического модуля. Упаривание возможно проводить с использованием выпарных аппаратах с трубчатой теплообменной поверхностью.

В Таблица приведен материальный баланс процесса упаривания маточного раствора. Для расчёта принята степень упарки 60%.

В Таблица 15 приведен материальный баланс процесса каустификации. Для расчёта принята степень каустификации 95%, отношение (по массе) извести к содовому раствору 0,6, влажность кальцита после фильтрации принята 40%.

Таблица 34 – Материальный баланс процесса упаривания маточного раствора

Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
<b>1. Маточный раствор (содовый), в т.ч.</b>		<b>3520,33</b>	<b>1. Упаренный содовый раствор, в т.ч.</b>		<b>1591,55</b>
Na <sub>2</sub> O	5,07	178,31	Na <sub>2</sub> O	11,20	178,31
MgO	0,00	0,00	MgO	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,02	0,75	K <sub>2</sub> O	0,05	0,75
CaO	0,00	0,00	CaO	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	CuO	0,00	0,00
F	0,00	0,00	F	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	3,60	126,62	CO <sub>2</sub>	7,96	126,62
H <sub>2</sub> O	91,32	3214,65	H <sub>2</sub> O	80,79	1285,86
			2. Пар		<b>1928,79</b>
<b>Итого</b>		<b>3520,33</b>	<b>Итого</b>		<b>3520,33</b>

Таблица 15 – Материальный баланс процесса каустификации маточного раствора

Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
<b>1. Упаренный Содовый раствор, в т.ч.</b>		<b>1591,55</b>	<b>1. Кальцитовый кек, в т.ч.</b>		<b>495,88</b>
Na <sub>2</sub> O	11,20	178,31	Na <sub>2</sub> O	1,08	5,35
MgO	0,00	0,00	MgO	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,05	0,75	K <sub>2</sub> O	0,00	0,01
CaO	0,00	0,00	CaO	34,66	171,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	CuO	0,00	0,00
F	0,00	0,00	F	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	7,96	126,62	CO <sub>2</sub>	24,26	120,29
H <sub>2</sub> O	80,79	1285,86	H <sub>2</sub> O	40,00	198,35
<b>2. Известковое молоко, в т.ч.</b>		<b>954,93</b>	<b>2. Щелочной раствор, в т.ч.</b>		<b>2242,84</b>
CaO	18	171,89	Na <sub>2</sub> O	7,55	169,40
H <sub>2</sub> O	82	783,04	MgO	0,00	0,00
<b>3. Вода на промывку-1</b>		<b>495,88</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00

Продолжение Таблицы 25

Приход			Расход		
Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг	Наименование статьи	Содержание, %	Количество, кг
<b>4. Вода на промывку-2</b>		<b>991,76</b>	K <sub>2</sub> O	0,03	0,75
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			CO <sub>2</sub>	0,17	3,80
			H <sub>2</sub> O	92,24	2068,90
			<b>3. Промвода-1, в т.ч.</b>		<b>498,93</b>
			Na <sub>2</sub> O	0,36	1,78
			MgO	0,00	0,00
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
			K <sub>2</sub> O	0,00	0,00
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			CO <sub>2</sub>	0,25	1,27
			H <sub>2</sub> O	99,39	495,88
			<b>4. Промвода-2, в т.ч.</b>		<b>796,46</b>
			Na <sub>2</sub> O	0,22	1,78
			MgO	0,00	0,00
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
			K <sub>2</sub> O	0,00	0,00
			CaO	0,00	0,00
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
			CuO	0,00	0,00
			F	0,00	0,00
			CO <sub>2</sub>	0,16	1,27
			H <sub>2</sub> O	99,62	793,41
<b>Итого</b>		<b>4034,12</b>	<b>Итого</b>		<b>4034,12</b>

Согласно расчётам, при каустификации маточного раствора образуется порядка 2243 содового раствора, с концентрацией NaOH  $\approx$  10%, масс. Также образуется порядка 292 кг тонкодисперсного карбоната кальция.

## **5.2 Технико-экономическая оценка эффективности добавки ГКАН из солевого шлака в качестве модификатора строительных смесей на основе воздушной извести**

Как уже было показано в предыдущих разделах, ГКАН является эффективным модификатором воздушной извести, значительно ускоряющим процесс структурообразования. Таким образом становится возможным адаптация строительных смесей на основе воздушной извести к современным условиям проведения строительных работ. Что в свою очередь, способствует повышению долговечности фасадных отделочных слоев.

### **5.2.1 Опытно-промышленная проверка результатов лабораторных исследований**

В качестве рациональной области применения ГКАН в составе строительной смеси являются штукатурные растворы на основе воздушной извести. Для опытнo-промышленной проверки и первичного изучения влияния модификатора на свойства указанных смесей был запроектирован базовый штукатурный состав. В качестве прототипа использована реставрационная смесь на основе известкового вяжущего [пат. 2627333 Российская Федерация, МПК С04В 28/20 (2006.01), С04В 38/02 (2006.01), С04В 1 1 1/72 (2006.01)]. Смесь предназначена для устройства бутовой и кирпичной кладки, а также выполнения штукатурных работ по различным основаниям (кирпичное, деревянное, известковое, известково-гипсовое).

Вещественный состав базовой смеси представлен в таблице 36

Необходимое количество воды затворения подбиралось с использованием встряхивающего стола согласно ГОСТ 310.4. п.2.1. За стандартную принята консистенция, соответствующая расплыву конуса  $160 \pm 10$  мм после 15 встряхиваний. Указанная консистенция растворной смеси использовалась для проведения сравнительных экспериментов.

Таблица 36 – Вещественный состав базовой штукатурной смеси

Компонент	Содержание, %масс.
Известь строительная	10
Известняк молотый	10
Песок кварцевый	76
метакаолин	4

Исследовалось влияние модификатора на пластическую прочность растворной смеси. Модификатор вводился в состав сухой смеси в количестве 0,5, 1,5, 3% от массы извести. Кинетика изменения вязкости растворных смесей определялись с использованием реометра Physica MCR 102, Anton Paar. Реометр оборудовался измерительной системой, разработанной в СПбГАСУ [132]. Особенностью данной системы является возможность исследования кинетики изменения вязкости на самых ранних сроках твердения смеси. Недостатком является невозможность установления абсолютного значения вязкости и, как следствие, необходимость в градуировке «условной величины вязкости», по стандартным методам.

Базовые смеси изготавливались в количестве 1 литр. Затворение осуществлялось в стандартном смесителе. Из объема смеси отбиралась проба объемом 150 мл. и помещалась в рабочую кювету прибора. Изменение реологического показателя с течением времени фиксировалось, начиная с 7 минуты после затворения смеси (время необходимое для подготовки эксперимента). Общее время эксперимента составило 20, 72 минуты. Результаты в графическом виде представлены на рисунке 73.

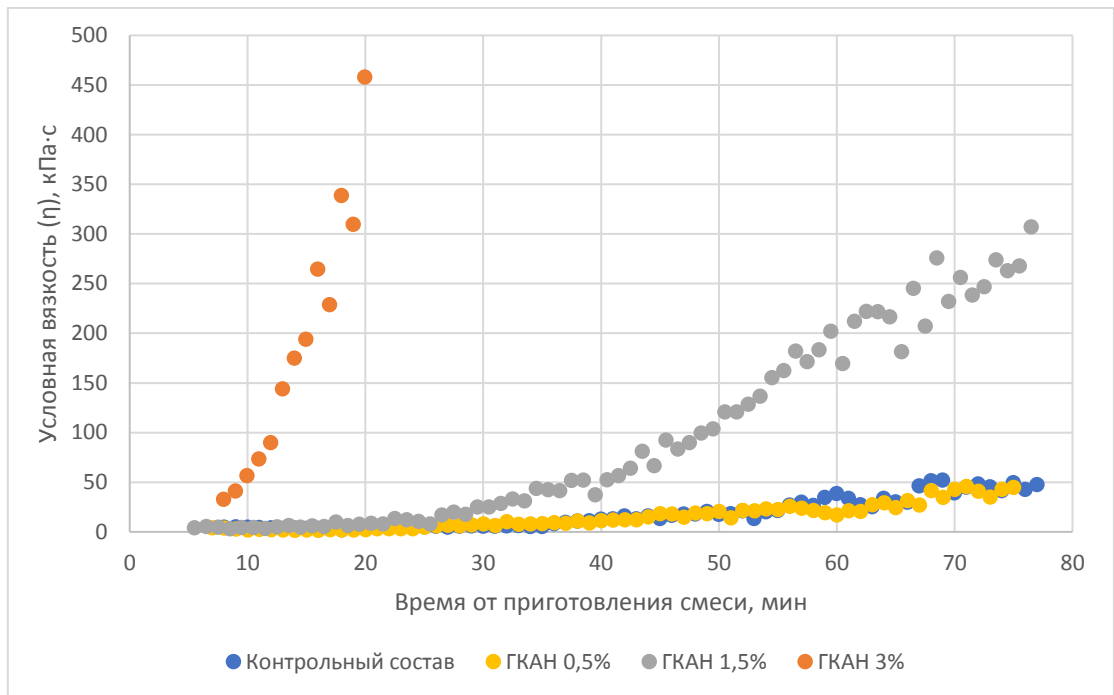


Рисунок 73 – Оценка кинетики структурообразования строительной смеси

Анализ полученных зависимостей показывает, что модификатор оказывает влияние на процесс структурообразования штукатурных составов в исследуемом диапазоне концентраций. Необходимо отметить, что в указанном диапазоне возможна регулировка скорости нарастания пластической прочности в зависимости от технической задачи применения строительной смеси.

Используя программную среду Microsoft Excel, выполнена линейная аппроксимация экспериментальных значений, получены эмпирические уравнения зависимости «условной вязкости» от времени, рисунок 74.

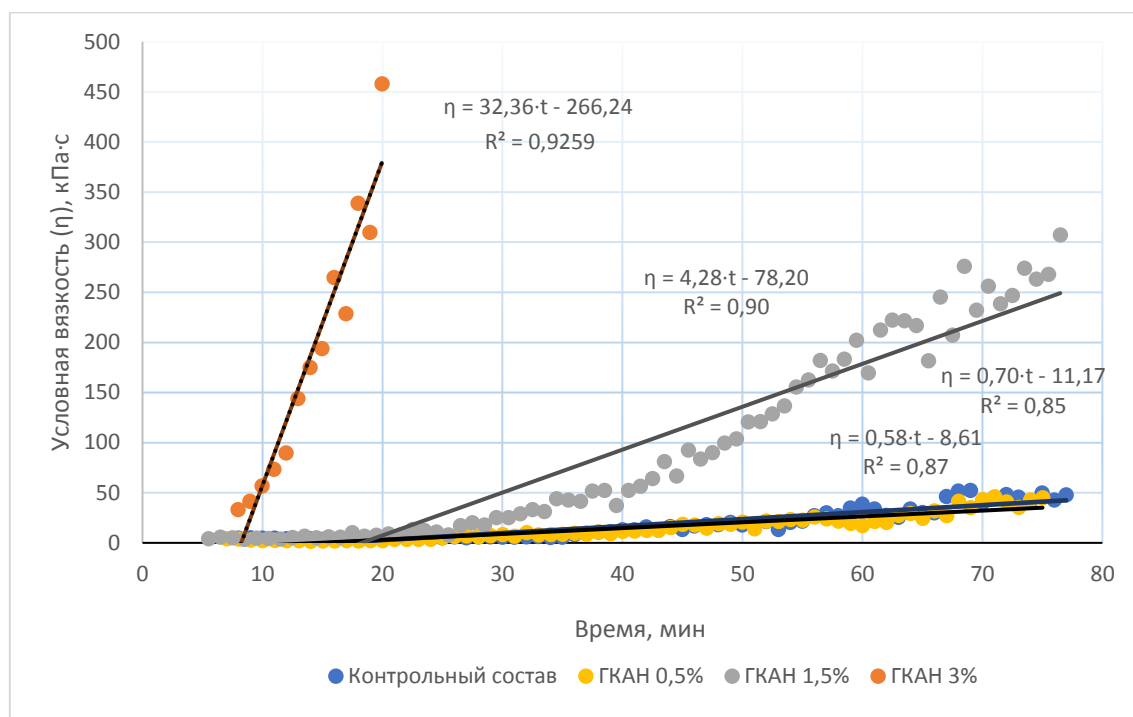


Рисунок 74 – Аппроксимация зависимость экспериментальных данных

Для каждого значения расхода ГКАН установлен угловой коэффициент,  $\text{tg}(\alpha)$ , путём определения производной функции  $\eta'(t)$ , найденных уравнений. Полученные данные приведены в таблице 37

Таблица 37 – Эмпирические уравнения зависимости «условной вязкости» от содержания ГКАН, значения угловых коэффициентов

х, % ГКАН от массы извести	$\eta(t)$	$\eta'(t) = \text{tg}(\alpha)$
0	$0,58 \cdot t - 8,61$	0,58
0,5	$0,70 \cdot t - 11,17$	0,70
1,5	$4,28 \cdot t - 78,20$	4,28
3	$32,36 \cdot t - 266,24$	32,36

Используя значения таблицы 37 построена зависимость углового коэффициента от концентрации ГКАН, рисунок 75.

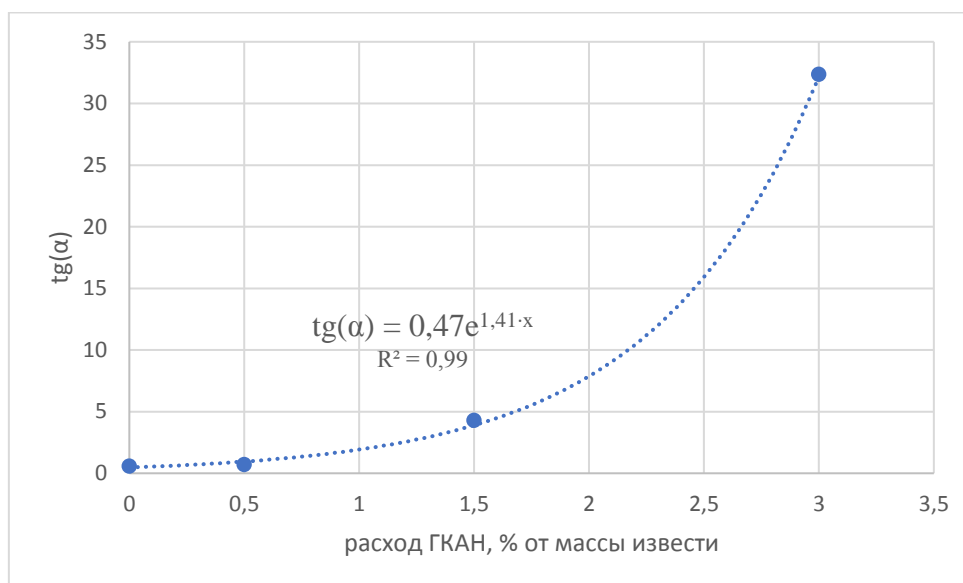


Рисунок 75 – Графическая зависимость угловых коэффициентов от содержания ГКАН

Используя программную среду Microsoft Excel, выполнена экспоненциальная аппроксимация, получено эмпирическое уравнение 13.

$$tg(\alpha) = 0,47 \cdot e^{1,41 \cdot x} \quad (13)$$

где  $x$  – содержание ГКАН, %

Геометрический смысл углового коэффициента исследуемых зависимостей – отношение вязкости смеси  $\eta$  (кПа·с) к времени  $t$  (с), эмпирическая зависимость имеет следующий вид, уравнение 14.

$$tg(\alpha) = \frac{\eta}{t} = 0,47 \cdot e^{1,41 \cdot x} \quad (14)$$

В результате логарифмирования уравнения 14 получаем уравнение 15.

$$\ln \eta - \ln t = \ln 0,47 + 1,41 \cdot x \quad (15)$$

Решая уравнение относительно  $x$ , находим зависимость вязкости смеси и времени от концентрации ГКАН, уравнения 16, 17.

$$1,41 \cdot x = \ln \eta - \ln t + \ln 0,47 \quad (16)$$

$$x = \frac{\ln \eta/t + 0,75}{1,41} \quad (17)$$

Полученная зависимость 17, позволяет по заданным значениям вязкости и времени определять необходимое количество модификатора, в процентах от массы извести.

Поскольку для построения модели использовалась «условная вязкость» – значение, которое прибор (реометр) фиксирует как крутящий момент на рабочем валу, необходимо провести калибровку, сопоставив условную вязкость смеси с значениями вязкости при начале и конце схватывания. Для этого проведено испытание исследуемых базовых смесей по методике ГОСТ Р 58276-2018 п.6.3.2. Серия испытаний базовых смесей показали, что началу схватывания соответствуют значения «условной вязкости» в диапазоне 200-230 кПа·с, концу схватывания 610-640 кПа·с. Используя полученную зависимость составлена таблица расхода модификатора в зависимости от требуемого времени выработки штукатурной смеси, см. таблица 38. Также установлено максимальное время наступления конца схватывания (в таблице приведены округленные в большую сторону значения, более удобные для практического применения).

Таблица 38 – Ориентировочные значения расхода модификатора ГКАН, в зависимости от требуемого времени выработки смеси.

Минимальное требуемое время жизни смеси, мин	Ориентировочная дозировка ГКАН, %	Максимальное время конца схватывания, мин
30	1,9-2,0	100
45	1,6-1,7	145
60	1,4-1,5	190
75	1,2-1,3	235
90	1,1-1,2	280
105	1,0-1,1	325
120	0,9-1,0	370

Областью применения полученной математической модели являются строительные смеси на основе воздушной извести с вещественным составом: ГКАН 0,5-3%, масс. от массы вяжущего, известь воздушная 8-10%, метакралин не более 5%, молотый известняк 5-10%, наполнитель – песок строительный 75-80%.

Апробация полученных результатов проводилась на производственной площадке ООО «АЖИО». На технологической линии выпущена опытно-промышленная партия сухой известковой штукатурной смеси «РУНИТ Оригинальная крупная», модифицированной добавкой ГКАН в дозировке 1,5% от массы вяжущего. Изготовленная штукатурная смесь использовалась для отделки кирпичных фасадов зданий, расположенных по адресам: г. Санкт-Петербург, ул. Шкапина, д. 9 и г. Санкт-Петербург, ул. Гаврилина, д. 3. Общая площадь, оштукатуренная модифицированной сухой смесью ~ 300 м<sup>2</sup>. Отделка фасадов проводилась с использованием подвесных люлек в условиях пониженной температуры. На рисунке 76 приведены иллюстрации к процессу нанесения штукатурного состава.



Рисунок 76 Иллюстрации к процессу нанесения модифицированного штукатурного состава, Санкт-Петербург, ул. Шкапина, д. 9

Акт опытно-промышленной апробации модифицированной смеси представлен в приложении 3.

Для сравнительного анализа модифицированной и базовой смеси проведены стандартные испытания на основные показатели качества. В таблице 39 приведены основные характеристики базового состава и модифицированного.

Таблица 39 – Сравнение основных показателей качества базового состава и модифицированного ГКАН

Наименование показателя	Количественная оценка показателя	
	Базовый состав	Модифицированный состав
Время выработки смеси, мин	135	65
Конец схватывания, мин	-	205
Прочность при сжатии, МПа	2,61	2,53
Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	0,124	0,114

Анализ полученных данных показывает, что модификатор ГКАН ускоряет процесс структурообразования, при этом не оказывает негативного воздействия на основные свойства известковой строительной смеси.

По результатам опытно-промышленной проверки разработаны Технические условия ТУ 23.99.19-001-02068150-2025 «Модификатор строительных смесей на основе воздушной извести» (Приложение 2).

### **5.2.2 Технико-экономическая оценка эффективности применения добавки ГКАН в составе сухих строительных смесей на основе воздушной извести**

На основе данных материального баланса производства ГКАН произведен ориентировочный расчёт стоимости модификатора. Цена сырьевых материалов актуальна на период осень-зима 2024 года. Калькуляция стоимости выполнена на одну тонну готового продукта. Результаты приведены в таблице 40.

Далее проведен ориентировочный расчёт себестоимости модифицированного штукатурного состава, результаты расчёта приведены в таблице 41. При расчёте, количество добавки ГКАН принималось 2% от массы извести. Данная концентрация является максимальной из рекомендуемого диапазона.

Таблица 40 – Материальная себестоимость ГКАН

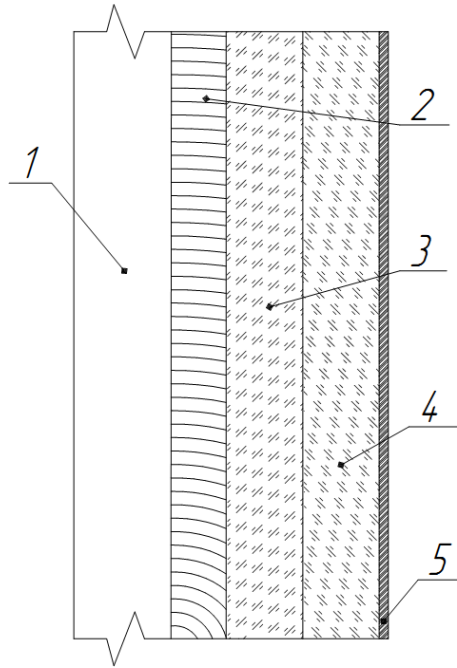
Наименование сырьевого материала	Стоимость, руб/т	Потребность на 1т готовой продукции, т	Калькуляция себестоимости, на 1т готовой продукции, руб.
Солевой шлак	9500	0,720	6840
Сода каустическая	11000	0,795	8745
Углекислота	45000	0,193	8685
Известь негашеная	7500	0,125	937,5
Итого материальная себестоимость			25207,5
Накладные расходы (35%)			8822,6
<b>Итого</b>			<b>34030,1</b>

Таблица 41 – Материальная себестоимость штукатурного состава, модифицированного ГКАН в количестве 2% от массы извести

Компонент	Стоимость, руб/т	Потребность на 1 т готовой продукции, кг	Калькуляция себестоимости, на 1т готовой продукции, руб.
Известь строительная	12500	100	1250
Известняк молотый	1750	100	175
Песок кварцевый	4000	760	3040
метакаолин	80000	40	3200
ГКАН	34030,1	2	68,06
Итого			7733,06

Произведенная экономическая оценка показывает, что использование модификатора в предельной дозировке приводит к максимальному удорожанию строительной смеси на 68,06 руб/т.

Необходимо отметить, что экономическую эффективность применения модификатора следует оценивать также по экономии времени на выполнение отделочной работы. К примеру, при выполнении штукатурных работ по нанесению улучшенной штукатурки на кирпичное основание предполагается выполнение трёх слоев покрытия: обрызг, грунт, накрывочный слой. Принципиальная схема улучшенного штукатурного покрытия представлена на рисунке 77.



1 – основание, 2 – обрызг, 3, 4 – грунт, 5 – накрывка

Рисунок 77 – Схема высококачественного штукатурного покрытия

Обрызг – первый слой, обеспечивающий сцепление покрытия с основой. Толщина обрызга не превышает 5 мм. Далее наносится грунт, слоем, не превышающим 7 мм. Последний, финишный слой – накрывочный. Каждый последующий слой допустимо наносить, только после наступления схватывания предыдущего слоя [45, 124, 136, 172]. Типовая технологическая карта выполнения механизированным способом улучшенного штукатурного покрытия звеном штукатуров в количестве 5 человек и оператора средства механизации в количестве 1 человек, позволяет оценить затраты труда на отделку 100 м<sup>2</sup> поверхности в 106,7 рабочих чел.-ч. и 7,2 маш.ч. Продолжительность выполнения работ составляет 22 часов (включает подготовку поверхности, подачу смеси, нанесение слоев, разделку рустов, затирку поверхности, ухаживание за штукатурным слоем) [73]. Данные показатели не учитывают простой на набор достаточной пластической прочности нанесённого слоя, для выполнения последующих операций. Принимая начало схватывания известковой смеси порядка 9-12 часов, получаем реальное время нанесения слоев отделки 100 м<sup>2</sup> поверхности:

1. обрызг, нанесение 1 час, выдержка 4-6 часов – итого 5-7 часов;
2. грунт первый слой, нанесение 3,5 часа, выдержка 9-12 часов (в зависимости от условий выполнения работ и толщины слоя) – итого 12,5-15,5 часов;
3. грунт второй слой, нанесение 3,5 часа, выдержка 9-12 часов (в зависимости от условий выполнения работ и толщины слоя) – итого 12,5-15,5 часов;
4. накрывка, нанесение 2 часа, выдержка перед затиркой 9-12 часов – итого 11-14 часов.
5. затирка, выполнение 5 часов.

Таким образом, суммарное время только фактического выполнения штукатурных слоев и этапа затирки 100 м<sup>2</sup> покрытия составляет ориентировочно 41-52 часов, т.е. порядка шести рабочих дней (для указанного количества рабочих).

Принимая время выработки смеси не менее 90 минут (при использовании механизированного способа нанесения) необходимо модифицировать известковую смесь ГКАН в количестве 1,1-1,2% от массы извести. Максимальный срок схватывания составит не более 4,7 часа. Необходимо отметить, что состав для набрызга модифицировать не имеет смысла, поскольку его основная задача обеспечить адгезию отделочного состава и основания, поэтому данный состав должен обладать более подвижной консистенцией (Пк-3), на структурообразование данного слоя в большей степени влияет миграция влаги в основание. Получаем ориентировочное время нанесения слоев отделки 100 м<sup>2</sup> поверхности:

1. обрызг, нанесение 1 час, выдержка 4-6 часов – итого 5-7 часов;
2. грунт первый слой, нанесение 3,5 часа, выдержка 4-5 часов (в зависимости от условий выполнения работ и толщины слоя) – итого 7,5-8,5 часов;
3. грунт второй слой, нанесение 3,5 часа, выдержка 4-5 часов (в зависимости от условий выполнения работ и толщины слоя) – итого 7,5-8,5 часов;
4. накрывка, нанесение 2 часа, выдержка перед затиркой 4-5 часов – итого 6-7 часов.
5. затирка, выполнение 5 часов.

Суммарное время фактического выполнения указанных работ при использовании модифицированной смеси сократится ориентировочно до 31-36 часов.

Провести полную экономическую оценку применения модификатора в денежном эквиваленте весьма затруднительно, поскольку необходимо учесть большое количество факторов таких как (условия выполнения работ, реальное количество смен, реальная продолжительность смены, наличие арендованной техники и т.д.). Время выполнения работы, на данный момент является одним из основных экономических показателей выполнения строительных работ. [142]

Стоит также отметить, что экономия временного ресурса будет более значительна при уменьшении объема выполняемых работ и доступности объекта, особенно явно проявится при ремонтных работах на фасаде, а также при выполнении подобных работ в труднодоступных частях, требующих работы подъемных машин или альпинистов. В этом случае сокращение технологической выдержки слоя с 9-12 часов до 4-5 означает снижение материальных затрат на аренду подъемной техники, сокращение времени работы альпиниста.

### **Выводы по главе 5**

В результате выполненных исследований:

1. Разработана общая технологическая схема и установлены режимы технологических операций получения модификатора ГКАН путём переработки техногенного сырья – солевого шлака от переплавки алюминия.
2. В условиях опытной технологической линии изготовлена промышленная партия модификатора ГКАН и подтверждено его положительное влияние на процесс структурообразования типового штукатурного раствора на основе извести.
3. На конкретном примере установлена математическая зависимость вязкости смеси и времени достижения ее заданного значения от концентрации модификатора.
4. Разработаны Технические условия на добавку-модификатор, и произведена проверка эффективности ее применения в составе штукатурных

смесей на основе воздушной извести на реальном объекте с положительным результатом.

5. Показана экономическая эффективность применения добавки ГКАН в составе строительных смесей, которая заключается в сокращении общего времени выполнения отделочных работ, при максимальном удорожании смеси на 68 руб/т. При этом модификатор не оказывает негативного влияния на основные показатели качества смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ острой ситуации фасадов современных и исторических зданий показал, что основной причиной этого является применение отделочных материалов без учета условий и особенностей эксплуатации кирпичных стен. Широкое внедрение в практику реставрации и нового строительства цементных и гипсовых материалов, обладающих высокой прочностью и технологичностью, практически вытеснило штукатурные составы на основе воздушной извести, имеющие многовековой опыт применения, благодаря низкой гигроскопичности, требуемой паропроницаемости, высокой ремонтпригодности. Несмотря на указанные преимущества известковые штукатурки практически не используются в гражданском строительстве, и их возврату препятствует ряд причин, таких как медленный набор прочности и как следствие низкая производительность труда, высокие усадочные деформации, препятствующие нанесению слоя смеси значительной толщины и др.

В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что улучшение технологических и эксплуатационных свойств отделочных материалов на основе воздушной извести может быть достигнуто путем модификации смесей добавкой гидрокарбоалюмината натрия (ГКАН), способной в процессе твердения вступать в обменную реакцию с гидроксидом кальция, значительно ускоряя формирование структуры, обеспечивающей требуемые прочность и паропроницаемость. В соответствии с этим, в диссертационном исследовании разработано научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее улучшение технологических и эксплуатационных свойств строительных смесей на основе воздушной извести посредством введения добавки гидрокарбоалюмината натрия, синтезированной из солевого шлама – отхода переплавки алюминиевого лома. При этом получены следующие научно-технические результаты:

1. Установлена эффективность модификации известковых смесей соединениями алюминия, в частности гидрокарбоалюминатами щелочных металлов, которые способны взаимодействовать с гидроксидом кальция в

твердеющем растворе, приводит к ускорению схватывания и повышению его пластической прочности.

2. Предложен модификатор в виде гидрокарбоалюмината натрия (ГКАН), позволяющий регулировать процесс структурообразования строительных растворов на основе воздушной извести, и способ его получения из солевого шлака - отхода, образующегося в процессе переплавки алюминиевого лома.

3. Показано, что добавка ГКАН в количестве 0,5 ... 5% от массы вяжущего позволяет ускорить схватывание известковых растворов в 2-3 раза и увеличить их пластическую прочность до 1,5 ... 3 раз. Предложена эмпирическая зависимость, позволяющая назначать дозировку ГКАН в составе смеси в зависимости от времени, необходимого для достижения необходимой вязкости.

4. Произведена оценка сырьевой базы и разработана промышленная технология получения модификатора с учетом особенностей состава и свойств исходного сырья с технико-экономическим обоснованием.

5. Произведена экспериментальная проверка результатов лабораторных исследований в условиях строительной площадки с положительным результатом. Установлено улучшение технологических свойств модифицированного известково-песчаного штукатурного раствора при сохранении необходимых значений его основных функциональных свойств - прочности на сжатие и паропроницаемости.

6. Разработаны технические условия на модификатор строительных смесей на основе воздушной извести (ТУ 23.99.19-001-02068150-2025).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Абрамов, А.В.* Рентгенофлуоресцентный анализ: учеб.-метод. пособие / А.В. Абрамов, А.А. Пупышев. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. — 2017. — 96 с. ISBN 978-5-7996-2166-7
2. *Абдрахимов В.З.* Химическая технология керамического кирпича с использованием техногенного сырья / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова. — Самара: Сам. ГАСУ. — 2007. — 432 с.
3. *Абдрахимов, В.З.* Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — №1. — С. 13-23.
4. *Абдрахимов, В.З.* Рециклинг отходов металлургии в производстве кислотоупоров без применения традиционного природного сырья / В. З. Абдрахимов // Региональная архитектура и строительство. — 2024. — № 4(61). — С. 54-62. — DOI 10.54734/20722958\_2024\_4\_54. — EDN AGKFNG.
5. *Абдрахимов, В.З.* Получение огнеупорного пористого заполнителя на основе алюмосодержащего шлака и жидкостекольной композиции / В. З. Абдрахимов // Известия высших учебных заведений. Строительство. — 2023. — № 4(772). — С. 24-34. — DOI 10.32683/0536-1052-2023-772-4-24-34. — EDN SKIMYZ.
6. *Абдрахимов, В.З.* Использование обожженного солевого алюминиевого шлака для получения высокопрочного сейсмостойкого кирпича / В. З. Абдрахимов // Сейсмостойкое строительство. Безопасность сооружений. — 2019. — № 5. — С. 45-50. — EDN НКQDIB.
7. *Абдрахимов, В.З.* Жаростойкий композит на основе фосфатных связующих, нанотехногенных высокоглиноземистых и щелочно-земельных отходов / В. З. Абдрахимов, Д.А. Лобачев, А.К. Кайракбаев, Е.С. Абдрахимова // Известия высших учебных заведений. Строительство. — 2017. — № 3(699). — С. 14-23. — EDN YTVMQR.
8. *Абдрахимов, В.З.* Инновационные направления по использованию шламов щелочного травления и солевых алюминиевых шлаков в производстве

жаростойких композитов и кислотоупорах / В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. – 2014. – № 11. – С. 36-37. – EDN SWNVZF.

9. *Абдрахимов, В.З.* Экологические, теоретические и практические аспекты получения кислотоупоров из отходов производств без применения природных традиционных материалов / В.З. Абдрахимов, П.Г. Комохов, Т.М. Петрова, А.В. Колпаков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 3. – С. 39-45. – EDN PBCIDP.

10. *Абдрахимова, Е.С.* Использование отходов цветной металлургии в производстве жаростойких бетонов на основе фосфатных связующих / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20, № 2. – С. 39-42. – DOI 10.18412/1816-0395-2016-2-39-42. – EDN VMLXBB.

11. *Абызов, В.А.* Выбор рациональных областей применения промышленных отходов в технологии жаростойкого бетона / В.А. Абызов. // Вестник ЮУрГУ. – 2008. – №8. – С. 37-39.

12. *Абызов, В.А.* Жаростойкий газобетон на основе алюмомагнийфосфатного связующего и промышленных отходов / В.А. Абызов. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – №1-2. С. 51-54.

13. *Алипченко, А.В.* Вторичный алюминий – базовый элемент рециклинга цветных металлов / А.В. Алипченко // Рециклинг отходов. – 2006. – № 3(3). – С. 13-

14. *Аниканова, Л.А.* Исследование паропроницаемости растворов из сухих строительных смесей / Л.А. Аниканова, О.В. Волкова, А.Н. Хуторной [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 3(56). – С. 146-155. – EDN WAGNQH.

15. *Антоненко, Н.Н.* Известь как вяжущее в ремонтных составах / Н.Н. Антоненко, С.А. Орехов, С.В. Сериков, А.К. Мазепа // Современные научные исследования: теория, методология, практика: Сборник научных статей по материалам VI Международной научно-практической конференции, Уфа, 23 ноября 2021 года. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-издательский центр "Вестник науки", 2021. – С. 279-284. – EDN QARLJZ.

16. *Афонин, В.П.* Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников. – Новосибирск: Наука Сиб. отд. – 1991. – 173 с.
17. *Бабушкин, В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, – 1986. – 408 с.
18. *Баннх, М.Е.* Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник / Под ред. О.А. Баннх, М.Е. Дрица. // М.: Metallurgy, 1986. – 440 с.
19. *Бейлис, К.* Роль рециклинга в устойчивом развитии рынка алюминия / К. Бейлис, К. Цесмелис // Цветные металлы. – 2014. – № 5(857). – С. 71-76. – EDN SFUFXN.
20. *Бережной, А.С.* Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев: «Наукова думка», – 1970. – 544 с.
21. *Берестяный, А.Л.* Система реставрационных штукатурок Siltek / А.Л. Берестяный // Сухие строительные смеси. – 2012. – № 1. – С. 22-23. – EDN TGSBLJ.
22. *Боженев, П.И.* Комплексное использование минерального сырья и экология: учебное пособие / П.И. Боженев. – Л.: Изд-во АСВ, – 1994. – 264 с.
23. *Боженев, П.И.* Строительная керамика из побочных продуктов промышленности / П.И. Боженев, И.В. Глибина, Б.А. Григорьев. – М.: Стройиздат. – 1986. – 136 с.
24. *Бондаренко, Г.В.* Методологические аспекты получения многокомпонентного минерального вяжущего на основе техногенных отходов промышленности [Текст]. / Г.В. Бондаренко, В.С. Грызлов, А.Г. Каптюшина. // Строительные материалы. – 2012. – №3. – С.26-29
25. *Боуэн, Д.К.* Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. – СПб.: Наука, – 2002. – 274 с.
26. *Бричкин, В.Н.* Кинетические факторы метастабильности и их влияние на скорость декомпозиции алюминатных растворов / В.Н. Бричкин, В.В. Радько, Д.А. Кремчеева, Л.В. Григорьева // Второй международный конгресс «Цветные металлы – 2010», 2–4 сентября. – Красноярск: 2010. – С. 397-403

27. Будников, П.П. Химия и свойства глиноземистого и расширяющегося цемента / П.П. Будников, И.В. Кравченко // Новое в химии и технологии цемента (труды совещания по химии и технологии цемента, 1961 г.). – М. – 1961. – С. 112 – 145
28. Булах, А.Г. Минеральный и химический состав известкового туфа и продуктов его изменения в колоннаде казанского собора в Петербурге в 2011 г./ А.Г. Булах // Вестник СПбГУ. Сер. 7. – 2014. Вып. 1. – С. 50-56.
29. Буров, Ю.С. Технология строительных материалов и изделий: учебник для вузов / Ю.С. Буров. – М.: «Высшая школа». – 1972. – 464 с.
30. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: учебное пособие / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. М.: «Высшая школа». – 1980. – 472 с.
31. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учебное пособие / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. М.: «Высшая школа». – 1973. – 504 с.
32. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович – М.: Стройиздат. – 1965. – 223 с.
33. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография (в четырех томах) Т.1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии / Б.К. Вайнштейн. – М.: Наука, – 1979. – 384 с.
34. Ван Нес Блессинг, Л.К. Быстросхватывающиеся и быстротвердеющие смешанные вяжущие на основе портландского, алюминатного и сульфоалюминатного цемента / Л.К. Ван Нес Блессинг // Цемент и его применение. – 2015. – №2. – С. 145-147.
35. Ватин, Н.И. Влияние физико-технических и геометрических характеристик штукатурных покрытий на влажностный режим однородных стен из газобетонных блоков / Н.И. Ватин, А.С. Горшков, А. В. Глузов // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – №1(19). – С. 28-33. DOI: 10.18720/MCE.19.7

36. *Волженский, А.В.* Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А.В. Волженский, И.А. Иванов, Б. Н. Виноградов. – М.: Стройиздат. – 1984. – 255 с.
37. *Волженский, А.В.* Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. М.: Стройиздат, – 1986. – 476 с.
38. *Волочко, А.Т.* Использование шлака плавки алюминия при получении керамических материалов / А. Т. Волочко, К.Б. Подболотов, А.А. Жукова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 4-5. – С. 49-57. – EDN MWKNSJ.
39. *Гагарин, В.Г.* Анализ расположения зоны наибольшего увлажнения в ограждающих конструкциях с различной толщиной теплоизоляционного слоя / В.Г. Гагарин, В.В. Козлов, К. П. Зубарев // Жилищное строительство. – 2016. – № 6. – С. 8-12. – EDN WFAHGN.
40. *Гагарин, В.Г.* Применение теории потенциала влажности к моделированию нестационарного влажностного режима ограждений / В.Г. Гагарин, К.П. Зубарев // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14, № 4(127). – С. 484-495. – DOI 10.22227/1997-0935.2019.4.484-495. – EDN ZGXMTR.
41. *Гагарин, В.Г.* Определение зоны наибольшего увлажнения в стенах с фасадными теплоизоляционными композиционными системами с наружными штукатурными слоями / В.Г. Гагарин, К.П. Зубарев, В.В. Козлов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 1(54). – С. 125-132. – EDN VLONPF.
42. *Гагарин, В.Г.* Методика определения суммарного сопротивления паропрооницанию наружных отделочных слоев фасадных теплоизоляционных композиционных систем с наружными штукатурными слоями / В.Г. Гагарин, П.П. Пастушков // Вестник МГСУ. – 2012. – № 11. – С. 140-143. – EDN PJBGRV.
43. *Галевский, Г.В.* Экология и утилизация отходов в производстве алюминия / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – М.: Наука, – 2005. – 272 с.

44. *Галевский, Г.В.* Металлургия вторичного алюминия: учебное пособие для ВУЗов / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, – 1998. – 289 с.
45. *Галактионов, А.А.* Справочник молодого штукатура / А.А. Галактионов, Л.Н. Пицкель, Г.Л. Соколин, И.Г. Шапиро. - Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Профтехиздат. – 1961. – 278 с.
46. *Гоулдстейн, Д.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т.1 / Д. Гоулдстейн, Д. Джой, Э. Лифшин, Д. Ньюбери, Ч. Фиори, П. Эчлин. М.: – Мир. – 1984. – 303 с.
47. *Горшков, В.С.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст]. / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высшая школа. – 1981. – 335 с.
48. *Горшков, Р.А.* Системный анализ причин повреждения лицевого керамического кирпича / Р.А. Горшков, А.Р. Райцева, И.А. Войлоков // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 4: Промышленные технологии. 2022. № 2. С. 106—114. DOI: 10.46418/2619-0729\_2022\_2\_19.
49. *Горяйнов, К.Э.* Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов / К.Э. Горяйнов, К.Н. Дубенецкий, С.Г. Васильков, Л.Н. Попов. – М.: Госстройиздат. – 1976. – 532с.
50. *Грунау, Э.* Предупреждение дефектов в строительных конструкциях / Э. Грунау; пер. с нем. Ю.М. Веллера; под ред. Г.С. Когана. – М.: «Стройиздат», – 1980. – 215 с.
51. *Грызлов, В.С.* Рекомендации по использованию вторичных ресурсов металлургической, химической промышленности в строительстве. [Текст] / В.С. Грызлов, А.Г. Каптюшина, А.И. Фоменко. Череповец, 1989. – 115 с.
52. *Дампilon, Ж.В.* Влияние производства алюминия в России на окружающую среду. // Вестник Чувашского университета. – 2008. №3, – С. 349-354.
53. *Дампilon, Ж.В.* Эколого-экономическая эффективность процессов производства в алюминиевой промышленности (на примере красноярского

алюминиевого завода) Автореф. дис. канд. техн. наук. – Москва: МГУ, 2009. – 23 с.

54. *Дворкин, Л.И.* Строительные материалы из отходов промышленности. [Текст]. / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Д: «Феникс». – 2007. – 368 с.

55. *Денисов, Д.Ю.* Исследования фазового состава керамического кирпича на основе легкоплавкой глины и отходов производств при различных температурах обжига / Д.Ю. Денисов, В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова. // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т.16 № 3. – С. 43–47.

56. *Денисов, Д.Ю.* Использование техногенного сырья для производства керамических композиционных материалов / Д.Ю. Денисов, И.В. Ковков, В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова. // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т.14 № 4. – С. 79–82.

57. *Денисов, Д.Ю.* Определение с помощью электронного микроскопа выцветов на керамическом кирпиче, полученном с применением отходов производств / Д.Ю. Денисов, В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова. // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т.16 № 2. – С. 186–189.

58. *Денисов, Д.Ю.* Использование золошлакового материала и солевых отходов от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома в производстве керамического кирпича / Д.Ю. Денисов, В.З. Абдрахимов // Промышленное и гражданское строительство. – 2010. – № 3. – С. 44-47.

59. *Денисов, Д.Ю.* Использование солей отходов от вторичной переработки алюминий содержащих шлаков / Д.Ю. Денисов, В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова, А.В. Абдрахимов // Экология и промышленность России. – 2008. – №3. – С. 24-25.

60. *Денисов, Д.Ю.* Экологические и практические аспекты использования обожженных солевых алюминиевых шлаков в производстве керамических материалов / Д.Ю. Денисов, В.З. Абдрахимов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 4. – С. 67-72. – EDN RMRSAF.

61. *Долгорев, А.В.* Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов (физико-химический анализ): справочное пособие / А.В. Долгорев. – М.: Стройиздат, – 1990. – 456 с.
62. *Еремин, Н.И.* Процессы и аппараты глиноземного производства / Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, В.Г. Казаков. – М.: Metallургия. – 1980. – 360 с.
63. *Журавлев, В.Ф.* Химия вяжущих веществ / В.Ф. Журавлев. М.: Госхимиздат, – 1951. – 207 с.
64. *Загороднюк, Л.Х.* Практика использования закона сродства структур для проектирования эффективных композитов / Л.Х. Загороднюк, В.С. Лесовик, Д.Ю. Попов, Е.С. Глаголев // Научно-технические новации и технологии: сб. докл. Междунауч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им.В.Г. Шухова. Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – Ч. 3. – С. 156-163.
65. *Загороднюк, Л.Х.* Практическая реализация закона сродства структур при реставрации исторических объектов/ Л.Х. Загороднюк, В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова // Научно-технические новации и технологии: Сб. докл. Международной научно-практ. конференции, посвященная 60-летию БГТУ им.В.Г. Шухова, 2014. –Ч.3. – С. 242-246.
66. *Загороднюк, Л.Х.* Теоретические подходы к созданию штукатурных растворов для защиты строительных конструкций / Л. Х. Загороднюк, Д. А. Сумской, С. В. Радоминов, Е. Н. Кикалишвили // Научно-технические новации и технологии (XXV научные чтения) : Сборник докладов Международной научно-практической конференции, Белгород, 23 ноября 2023 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 463-467. – EDN EXCPMO.
67. *Зимин, С.С.* Причины образования трещин в штукатурке неотопляемых каменных зданий / С.С. Зимин, Р.А. Горшков, И. А. Войлоков, С. В. Корниенко // Вестник МГСУ. – 2022. – Т.17. № 10. – С. 1297-1306.
68. *Значко-Яворский, И.Л.* Очерки истории вяжущих строительных веществ от древнейших времён до середины XIX века / И.Л. Значко-Яворский. М.; Л.: Изд-во АН СССР. – 1963. с. 175.

69. *Иванникова, Н.А.* Оценка влияния начальных параметров подготовки кирпичных стен на адгезионную прочность отделочных растворов / Н.А. Иванникова, К.А. Ююкова, А.Л. Жолобов // Перспективы развития строительного комплекса. – 2018. – № 12. – С. 140-143. – EDN YWBTMT.

70. *Кайракбаев, А.К.* Синтез композиционного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и солевых отходов производства алюминия / А.К. Кайракбаев, В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова // Стекло и керамика. – 2018. – № 3. – С. 30-33. – EDN YRIDZA.

71. *Карпова, Е.С.* Реконструкция исторических сооружений в современном культурном контексте / Е.С. Карпова. // Architecture and Modern Information Technologies. – 2021 №4(57). – С. 191–211

72. *Кащеев, И.Д.* Отходы производства вторичного алюминия – сырье для огнеупорной промышленности / И.Д. Кащеев, Т.В. Баяндина, А.И. Ушеров и др. // Новые огнеупоры. – 2008. – № 6. С. 15-18.

73. *Клочанов, П.Н.* Рецептурно-технологический справочник по отделочным работам / П. Н. Клочанов, А. Е. Суржаненко, Ю. С. Эйдинов. – Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: – Стройиздат. – 1973. – 320 с.

74. *Ключников, Н.Г.* Руководство по неорганическому синтезу / Н.Г. Ключников. М.: Химия, – 1965. – 389 с.

75. *Ковков, И.В.* Использование небогащенного каолина и алюмосодержащего техногенного сырья в производстве клинкерных керамических материалов / И. В. Ковков, В. А. Куликов, В. З. Абдрахимов // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 4. – С. 54-56. – EDN NDONQP.

76. *Кокорин, В.Н.* Промышленный рециклинг техногенных отходов: Учебное пособие /В.Н. Кокорин, А.А. Григорьев, М.В. Кокорин, О.В. Чемаева. – Ульяновск: УлГТУ. – 2005. – 42с.

77. *Колокольцев, В.Г.* Современное образование известковых туфов в Ленинградской области / В.Г. Колокольцев, В.Г.Ауслендер, Е.О. Ковалевская // Региональная геология и металлогения. № 23. – СПб.: ВСЕГЕИ, 2005. – С. 82–93.

78. *Комохов, П.Г.* Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. [Текст]. / В.Б. Бабков, Ю.М. Баженов, А.А. Быкова и др. // Бетон. Часть I: Справ. – СПб.: НПО «Профессионал». – 2007. – 804 с.

79. *Конько, О.И.* О безотходной переработке солевых алюминиевых шлаков / О.И. Конько, Ю.В. Курис, В.П. Грицай // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. Т.3. №11 (51). С. 11–12

80. *Корнеев, В.И.* Словарь «что» есть «что» в сухих строительных смесях / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля. СПб.: НП «Союз производителей сухих строительных смесей», 2005. – 312 с.

81. *Корнеев, В.И.* Ускоритель схватывания портландцемента на основе аморфного гидроксида алюминия ОАО "Бокситогорский глинозем" / В.И. Корнеев, И.Н. Медведева, А.Г. Илясов // 3-я международная конференция «Сухие строительные смеси для XXI века: технология и бизнес». – СПб: 2003. – С. 16-17

82. *Корниенко, С.В.* Конденсационное увлажнение каменных стен памятников архитектуры в условиях влажного климата / С.В. Корниенко, Р.А. Горшков // Социология города. – 2023. – №2. – С. 44-58

83. *Корниенко, С.В.* Характеристики состояния влаги в материалах ограждающих конструкций зданий / С.В. Корниенко // Строительные материалы. – 2007. – №4. – С. 74-78.

84. *Корниенко, С.В.* Инженерная оценка влажности наружных стен / С. В. Корниенко // Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2015. – № 1(37). – С. 19. – EDN TIXBVH.

85. *Кравченко, И.В.* Глиноземистый цемент / И.В. Кравченко. – Москва: Гос. Изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961. – 175 с.

86. *Кручинин, Д.Ю.* Физическая химия стеклообразного состояния: учебное пособие для студентов вуза, обучающихся по направлениям 12.03.02 — Опотехника, 18.03.01 – Химическая технология / Д.Ю. Кручинин, Е. П. Фарафонтова. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента

России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2021. – 108 с. – ISBN 978-5-7996-3200-7. – EDN UKYKMT.

87. *Кузнецова, Т.В.* Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.

88. *Кузнецова, Т.В.* Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1988. – 267 с.

89. *Кузнецова, Т.В.* Специальные цементы / Т.В. Кузнецова [и д.р.] – СПб.: – Стройиздат, – 1997. – 314 с.

90. *Кузнецова, Т.В.* Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для хим.-технол. спец. Вузов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшев, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., – 1989. – 384 с.

91. *Куприянов, В.Н.* Паропроницаемость материалов в условиях, приближенных к эксплуатационным / В.Н. Куприянов, А.С. Петров // Известия КГАСУ. Строительные конструкции, здания и сооружения. – 2013. – №2 (24). С. 126-131.

92. *Куприянов, В.Н.* Оценка и регулирование конденсации водяного пара в ограждающих конструкциях / В.Н. Куприянов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. – № 1(59). – С. 29-40. – DOI 10.52409/20731523\_2022\_1\_29. – EDN UOGVHQ.

93. *Курдюмова, Л.Н.* Получение газообразователя для бетонов из солевых алюмосодержащих шлаков / Л.Н. Курдюмова, Куценко С.А. // Сборник докладов Международной конференции «Инженерная защита окружающей среды». – М.: МГУИЭ. – 2002. – С. 123-126.

94. *Курдюмова Л.Н.* Технология комплексной утилизации отвалов солевых алюминиевых шлаков: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Орел: ОГТУ, 2002 – 137 с.

95. *Лапунова, К.А.* Особенности методики реставрации кирпичных строений / К.А. Лапунова, М.В. Есипович, А.А. Сенькина // 21 век: фундаментальная наука и технологии: Материалы XVIII международной научно-

практической конференции 21 век: фундаментальная наука и технологии, North Charleston, 24–25 декабря 2018 года. – North Charleston: LuluPress, 2018. – С. 6-13. – EDN YVNHJV.

96. *Лайнер, А.И.* Производство глинозема: учебное пособие для вузов / А.И. Лайнер. – М.: Металлургиздат, 1961.

97. *Лесовик, В.С.* К проблеме проектирования сухих ремонтных смесей с учетом сродства структур / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, Д.А. Беликов // Вестник РААСН. – 2014. – № 18. – С.112-119.

98. *Лесовик, В.С.* Закон сродства структур в материаловедении / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.Л. Чулкова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 3. – Ч. 2. – С. 267-271.

99. *Ли, Ф.М.* Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли. М.: «Госстройиздат». – 1961. – 647 с.

100. *Либау, Ф.* Структурная химия силикатов / Ф. Либау. – М.: «Мир», – 1988. – 399 с.

101. *Логанина, В.И.* Известковые составы для реставрации и отделки зданий и сооружений / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, О.В. Карпова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – № 4(140). – С. 280-283. – EDN РСЕТХВ.

102. *Логанина, В.И.* Оценка трещиностойкости отделочного штукатурного слоя на основе сухих строительных смесей / В.И. Логанина, М.В. Арискин, Э.Р. Акжигитова, Н.А. Петухова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2013. – № 1(649). – С. 45-48. – EDN QAJAIV.

103. *Логанина, В.И.* Получение наполнителей для известковых составов с применением технологии низкотемпературного синтеза / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2011. – № 2(22). – С. 68-72. – EDN NUHMNT.

104. *Логанина, В.И.* Штукатурные составы для реставрационных работ с применением окрашенных наполнителей / В.И. Логанина, Л.В. Макарова //

Региональная архитектура и строительство. – 2009. – № 1. – С. 38-40. – EDN KLTXXZV.

105. *Логанина, В.И.* Кремнеземсодержащая добавка и объемно-окрашенные наполнители для известковых составов с применением золь-гель технологии / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, О.А. Давыдова // Региональная архитектура и строительство. – 2009. – № 1. – С. 41-44. – EDN KLTUAF.

106. *Логанина, В.И.* Реологические свойства известковых составов с применением наполнителей на основе силикатов кальция / В.И. Логанина, Л.В. Маркова, К.А. Папшева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 1. – С. 6-9. – EDN NYABXN.

107. *Логанина, В.И.* Применение добавки на основе гидросиликатов кальция в сухих строительных смесях / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Сергеева // Сухие строительные смеси. – 2012. – № 1. – С. 16-17. – EDN TGSBKP.

108. *Логанина, В.И.* Влияние теплоизоляционной штукатурки на основе известково-перлитового состава на влажностный режим наружных стен зданий / В.И. Логанина, А.Д. Рыжов, М. В. Фролов // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 1(26). – С. 44-47. – EDN VSXMPP.

109. *Лысенко А.П.* Задачи и перспективы переработки оксидно-солевых отходов вторичной металлургии алюминия / А.П. Лысенко, Д.С. Пузанов // Вестник МГОУ. Москва. – 2011. № 3(5). С. 10–14

110. *Мазурин, О.В.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Т. 3, ч. 1 Трёхкомпонентные силикатные системы / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. Ленинград: Наука. – 1977. – 586 с.

111. *Матвеев, В.А.* Влияние способа получения гидрокарбоалюмината натрия на фазовый состав и свойства продуктов его гидролиза / В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, Д.В. Шуляк, А.И. Алексеев // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 12. – С. 1560-1565. – DOI 10.7868/S0044457X16120126. – EDN WWCHNX.

112. *Медведева, А.А.* О генетической приуроченности пресноводного карбонатогенеза к системе дислокаций Ижорского плато на примере Пудостского

массива / А.А. Медведева, М.Ю. Никитин. // Сб. науч. тр. / Под. ред. Е.М. Нестерова. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. – 2010. – С. 55–59.

113. *Медяник, Ю.В.* Классификация и анализ дефектов и повреждений штукатурных покрытий фасадов зданий / Ю.В. Медяник // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2018. – № 2(44). – С. 231-238. – EDN XQCNNB.

114. *Наумов, Г.Б.* Справочник термодинамических величин: (для геологов) / Г.Б. Наумов, В.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – Москва: Энергоатомиздат, 1971. – 240 с. – EDN VPTBCV.

115. *Немилов, С.В.* Оптическое материаловедение. Физическая химия стекла: Учебное пособие / С.В. Немилов. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2009. – 116 с. – EDN ZUZFAJ.

116. *Никитин, М.Ю.* Генезис и геологический возраст травертиноподобных карбонатов пудостского массива / М.Ю. Никитин, А.А. Медведева, Ф.Е. Максимов, // Общество. Среда. Развитие. – 2011. – № 4(21). – С. 231-236. – EDN OWVNKT.

117. *Николаев, И.В.* Металлургия лёгких металлов: учебник для вузов / Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. – М.: Металлургия, 1997. – 430 с.

118. *Орлович, Р.Б.* Причины и механизмы повреждения штукатурного покрытия фасадов исторических каменных зданий / Р.Б. Орлович, А.С. Горшков, Н.Н. Шангина, А. М. Харитонов // Социология города. – 2023. – № 2. – С. 59-77.

119. *Орлович, Р.Б.* Причины повреждений каменной кладки после реставрации / Р.Б. Орлович, А.С. Горшков, В.Н. Деркач, С.С. Зимин, М.В. Гравит // Строительство и реконструкция. – 2022. – №1 (99). – С. 48-58. DOI: 10.33979/2073-7416-2022-99-1-48-58.

120. *Панасюгин, А.С.* Загрязнение атмосферы при хранении шлаков вторичной переработки алюминия / А.С. Панасюгин, Д.П. Михалап, С.А. Панасюгин и др. // Литье и металлургия. – 2013. – № 1(69). – С. 66–70.

121. *Панченко, Д.А.* Оценка паропроницаемости штукатурного покрытия на основе воздушной извести / Д.А. Панченко, В.Е. Румянцева // Научный аспект. – 2024. – Т. 51, № 4. – С. 6869-6874. – EDN JJINFU.

122. *Парута, В.А.* Подбор состава штукатурного раствора для газобетона с учетом механики разрушения в системе "кладка– штукатурное покрытие" / В.А. Парута, Е.В. Брынзин // Технологии бетонов. – 2013. – № 11(88). – С. 10-14. – EDN SZTGSN.

123. *Пащенко, А.А.* Физическая химия силикатов: учеб. Для студентов вузов / подред. А.А. Пащенко – М.: «Высшая школа», – 1986. – 368 с.

124. *Пеганов, А.А.* Справочник архитектора. Штукатурная техника Т. 13 / ред.-сост. канд. техн. наук А.А. Пеганов. – М.: Акад. архитектуры СССР. – 1946-1960, 1947. – 328 с.

125. *Перехоженцев, А.Г.* Исследование диффузии влаги в пористых строительных материалах / А.Г. Перехоженцев, И.Ю. Груздо // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2014. – № 35(54). – С. 116-120.

126. *Перехоженцев, А.Г.* Температурно-влажностное состояние поверхностных слоев наружных ограждающих конструкций зданий / А.Г. Перехоженцев, И.Ю. Груздо // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2016. – № 6 (982). – С. 70-71.

127. *Петренко, А.Г.* Комплексная технология по утилизации солевых алюминиевых шлаков / А.Г. Петренко, Ф.Г. Барьяхтар, С.А. Басурин // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017: Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием, Севастополь, 11–15 сентября 2017 года / Под редакцией Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик. – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Севастопольский государственный университет", 2017. – С. 1047-1050. – EDN YNKOXL.

128. *Подъяпольский, С.С.* Реставрация памятников архитектуры / С.С. Подъяпольский, Г.Б. Бессонов, Л.А. Беляев. – М.: Стройиздат, – 1988. – 264 с.

129. *Пономарёв, А.И.* Методы химического анализа минералов и горных пород Т.1 – Силикаты и карбонаты / А.И. Пономарёв. М.: Издательство Академии наук СССР. – 1951. – 335 с.

130. *Пухаренко, Ю.В.* Реставрация исторических объектов с применением современных сухих строительных смесей / А.М. Харитонов, Н.Н. Шангина, Т.Ю. Сафонова // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – №1 (26). – С. 98-103.
131. *Пухаренко, Ю.В.* Оценка применения карбонатных заполнителей в составе сухих смесей для реставрации / Ю.В. Пухаренко, Т.В. Харитонова // Вестник гражданских инженеров. – 2018. – № 4(69). – С. 121-125. – DOI 10.23968/1999-5571-2018-15-4-121-125. – EDN VJWTDK.
132. *Пухаренко, Ю.В.* Влияние нанопибриллярной целлюлозы на кинетику схватывания цементного теста / Ю.В. Пухаренко, Г.М. Хренов, В.И. Ткаченко // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2024. – Т. 16, № 1. – С. 6-11. – DOI 10.15828/2075-8545-2024-16-1-6-11. – EDN QOESME.
133. *Пушаровский, Д.Ю.* Рентгенография минералов / Д.Ю. Пушаровский. – М.: ЗАО Геоинформмарк, – 2000. – 288 с.
134. *Рахимбаев, Ш.М.* Верификация термодинамических свойств гидроалюминатов кальция и их фазовых превращений / Ш.М. Рахимбаев, И.Ш. Рахимбаев, Н.М. Попеску // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 11. – С. 133-137. – DOI 10.12737/article\_5a001abbee30a1.38201809. – EDN ZUIJXTX.
135. *Рейнер, М.* Реология /М. Рейнер. – М.: Наука. – 1965. – 223 с.
136. *Росс, Х.* Штукатурка: материалы, техника производства работ, предотвращение дефектов. Практическое руководство: Пер. с нем. / Х. Росс, Ф. Шталь. – СПб.: Квинтет, – 2006. – 273 с.
137. *Рояк, С.М.* Специальные цементы: учебное пособие / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, – 1983. – 279 с.
138. *Румянцев, П.Ф.* Гидратация алюминатов кальция/ П.Ф Румянцев, В.С. Хотимченко, В.М. Никущенко. – Ленинград: Наука. – 1974. – 80 с.
139. *Румянцева, В.Е.* Модифицированные сухие штукатурные смеси на основе воздушной извести с улучшенными эксплуатационными характеристиками / В.Е. Румянцева, Д.А. Панченко, Ю.Ф. Панченко, Б.Е. Нармания. – М.: Издательство АСВ. – 2025. – 146 с.

140. *Румянцева, В.Е.* Сухая штукатурная смесь на основе воздушной извести / В.Е. Румянцева, Д.А. Панченко, Ю.Ф. Панченко [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. – 2025. – № 2(55). – С. 89-95. – EDN NNIKXE.

141. *Румянцева, В.Е.* Штукатурное покрытие на основе высокодисперсной извести для регулирования параметров микроклимата в помещении / В. Е. Румянцева, Д. А. Панченко // Качество жизни: архитектура, строительство, транспорт, образование : Сборник материалов Международной научно-практической конференции, Иваново, 21–24 марта 2024 года. – Иваново: Ивановский государственный политехнический университет, 2024. – С. 171-173. – EDN ANTODN.

142. *Руткаускас, Т.К.* Экономика организации (предприятия): учебное пособие для студентов вуза, обучающихся по направлениям подготовки 38.03.01 – Экономика, 38.05.01 – Экономическая безопасность / Т.К. Руткаускас, В.В. Криворотов, М.Г. Лордкипанидзе [и др.] ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – 2-е издание, переработанное и дополненное. – Екатеринбург: ООО "Издательство УМЦ УПИ", 2018. – 260 с. – ISBN 978-5-8295-0563-9. – EDN YNBKJF.

143. *Рытвин, В.М.* Рециклинг ферросплавных алюминотермических шлаков / В.М. Рытвин, В.А. Перепелицын, С.И. Гильварг, В.Г. Игнатенко // Рециклинг отходов. – 2009. №2 (20). – С. 2-6

144. *Рязанов С.А.* О комплексной переработке солевых алюминиевых шлаков / С.А. Рязанов, К.В. Никитин, А.В. Соколов // Metallurgy машиностроения. – 2013. №5. С. 48–52

145. *Сватовская, Л.Б.* Термодинамический и электронный аспекты свойств композиционных материалов для строительства и экозащиты. – СПб.: ОАО «Изд-во Стройиздат СПб». – 2004. – 176 с.

146. *Сельницын, Р.С.* Принципы комплексной переработки отвалов оксидно-солевых алюмосодержащих шлаков с образованием нового техногенного сырья для алюминиевой промышленности / Сельницын Р.С., Лысенко А.П. //

Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. – 2014. - № 11. С. 10–14

147. *Селюнина, Л.А.* Исследование процесса формирования алюмината кальция / Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – № 2(96). – С. 86-88. – EDN PWZJOT.

148. *Сизяков, В.М.* Синтез гидрокарбоалюминатов кальция в системе  $\text{CaCO}_3$  –  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  –  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  / В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, А.А. Волкова // Второй международный конгресс «Цветные металлы – 2010», 2–4 сентября. – Красноярск: 2010. С. 379-384.

149. *Сизяков, В.М.* Кристаллизация гидрокарбоалюминатов кальция в системе  $\text{CaCO}_3$  –  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  / В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, Е.С. Кононенко // Записки Горного института. – 2012. – Т. 197. – С. 230-234. – EDN QZERDT.

150. *Сизяков, В.М.* Об устойчивости гидрокарбоалюминатных соединений в системе  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  –  $\text{CO}_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  / В.М. Сизяков, Л.А. Мюнд // ЖПХ. – 1998. Т.71. Вып.8. – С. 1388-1390.

151. *Сизяков, В.М.* О роли гидрокарбоалюминатов кальция в усовершенствовании технологии комплексной переработки нефелинов / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин // Записки Горного института. – 2018. – Т. 231. – С. 292-298. – DOI 10.25515/PMI.2018.3.292. – EDN XROIBN.

152. *Соколова, С.В.* Получение жаростойких материалов фосфатного твердения на основе алюминиевых сплавов с использованием отходов металлургических производств / С.В. Соколова // Технические науки – от теории к практике. – 2017. №3 (63). – С. 112-115

153. *Строкова, В.В.* Штукатурные покрытия как регулятор параметров микроклимата в помещении: обзор теоретических и экспериментальных исследований / В.В. 24. Строкова, М.Н. Сивальнева, С.В. Неровная, Б.Б. Второв // Строительные материалы. – 2021. № 7. – С. 32-72.

154. *Сулименко, Л.М.* Механоактивация техногенных продуктов – как резерв расширения сырьевой базы производства вяжущих материалов [Текст] /

Л.М. Сулименко, Л.А. Урханова // Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики: Сб. тез. докл. Всерос. совещания. – М: Изд-во РХТУ. – 1995. – С. 69.

155. *Сумской, Д.А.* Композиционные вяжущие для реставрации архитектурных и исторических объектов / Д.А. Сумской, Ю.А. Дмитриев, И.В. Лашина, Ю. А. Дементьев // Эффективные строительные композиты : Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича, Белгород, 02–03 апреля 2015 года / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 645-654. – EDN UDAQEL.

156. *Тейлор Х.* Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: «Мир», – 1996. – 560 с.

157. *Торопов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. / Н.А. Торопов [и др.] – Л.: «Наука», 1969. – 822 с.

158. *Торопов, Н.А.* Практикум по химии кремния и физической химии силикатов: учеб. Пособие для студентов силикатных специальностей / под ред. Н.А. Торопов. – Львов: Издательство Львовского университета, – 1957. – 151 с.

159. *Ушеров, А.И.* Получение глиноземистого цемента при частичной замене в шихте боксита на отходы производства вторичного алюминия / А.И. Ушеров, В.И. Шишкин, С.А. Крылова и др. // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. «Современные проблемы строительного материаловедения». – Самара, 1995. – С. 48-50.

160. *Фадеева, В.С.* Современные методы исследования строительных материалов / В.С. Фадеева [и др.] – М.: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 239 с.

161. *Ферронская, А.В.* Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций [Текст] / А.В. Ферронская – М.: Стройиздат.–1984.– 210 с.

162. *Фитцнер, Б.* Диагностика разрушений камня: комплекс инструментальных методов / Б. Фитцнер, К. Хейнрикс // Экспертиза камня в памятниках архитектуры. СПб.: Изд-во Наука. – 2005. – С. 150-161.

163. *Фомин, Б.А.* Металлургия вторичного алюминия / Б.А. Фомин, В.И. С.В. Москвитин, Махов. – М.: ЭКОМЕТ, 2004.- 240 с.

164. *Харитонов, А.М.* Адаптация известковых сухих смесей для современных условий реставрации / А.М. Харитонов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2023. – № 1(70). – С. 38-44. – EDN VTJSFL.

165. *Худяков, И.Ф.* Технология вторичных цветных металлов / под ред. И.Ф. Худякова. – М.: Металлургия, 1981. – 276 с.

166. *Чистяков, Б.З.* Использование минеральных отходов промышленности. [Текст] / Б.З. Чистяков, А.Н. Лялинов. –Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние. – 1984. – 152 с.

167. *Чулкова, И.Л.* Известково-реставрационные композиты / И.Л. Чулкова // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. – 2012. – № 5(27). – С. 71-77. – EDN PJEZND.

168. *Чулкова, И.Л.* Возможность использования сухих смесей для реставрации и реконструкции объектов старины из известняка на основе закона сродства структур / И.Л. Чулкова // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. – 2013. – № 6(34). – С. 66-72. – EDN RSCDIV.

169. *Шагин, А.Л.* Реконструкция зданий и сооружений / А.Л. Шагин, Ю.В. Бондаренко, Д.Ф. Гончаренко; под ред. А.Л. Шагина. – М.: Высш. шк., 1991. – 352 с.

170. *Шангина, Н.Н.* Особенности производств и применения сухих строительных смесей для реставрации памятников архитектуры / Н.Н. Шангина, А.М. Харитонов // Сухие строительные смеси. – 2012. – №3. С. – 35-38.

171. *Шангина, Н.Н.* Влияние типа наружного штукатурного покрытия на температурно-влажностные характеристики однородных каменных стен / Н.Н. Шангина, А.М. Харитонов, С.В. Корниенко [и др.] // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия:

Строительство и архитектура. – 2025. – № 1(98). – С. 407-417. – DOI 10.35211/18154360\_2025\_1\_407. – EDN ARSNDZ.

172. *Шепелев, А.М.* Штукатурные декоративно-художественные работы: Учеб. для сред. ПТУ. – 3-е изд., перераб. и доп. / А.М. Шепелев. – М.: Высш. шк. – 1985. – 175 с.

173. *Шмитько, Е.И.* Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. СПб.: «Прспект Науки». – 2006. – 206 с.

174. *Шмитц, К.* Рециклинг алюминия: основы технологий, механическая подготовка, металлургические процессы, проектирование завода: [справочное руководство] / К. Шмитц; К. Шмитц; пер. с англ. под ред. Г. С. Макарова. – Москва: Алюсил МВиТ, 2008. – ISBN 978-5-9901261-1-4. – EDN QMZXPD.

175. *Шрамм, Г.* Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм; Г. Шрамм; Пер. с англ. И. А. Лавыгина; Под ред. В. Г. Куличихина. – Москва: КолосС, 2003. – 311 с. – ISBN 5-9532-0234-2. – EDN QMDVPH.

176. *Элинзон, М.П.* Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов / М.П. Элинзон, С.Г. Васильев. – М.: Стройиздат. – 1980. – 234 с.

177. *Adolfsson, D.* Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag / D. Adolfsson, R. Robinson, F. Engströmb, B. Björkman // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. No. 8. Pp. 865–871.

178. *Dinnebier, R.E.* Powder diffraction: theory and practice / R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge – Cambridge: Royal Society of Chemistry. – 2008. – xxi, 582 p.: ill. (some col.). – Sub. ind.: p.571-582. - ISBN 978-0-85404-231-9

179. *Garnier, E.* Powder Diffraction. Theory and Practice. Edited by R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge. Cambridge: RSC Publishing, 2008

180. *Gimenez-Molina, S.* Solid state phases relationship in the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> system / S. Gimenez-Molina, M.T. Blanco-Varela // Cement and Concrete Research. 1995. Vol. 25. No. 4. Pp. 870-882.

181. *Govaerts Y.* Performance of a lime-based insulating render for heritage buildings. / Y. Govaerts, R. Hayen, M. de Bouw, A. Verdonck, W. Meulebroeck, S. Mertens, Y. Grégoire // *Construction and building materials*. – 2018. 159. pp. 376–389. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.

182. *Hae-Geun, P.* Influence of a C12A7 mineral-based accelerator on the strength and durability of shotcrete / P. Hae-Geun, S. Sang-Kyoung, P. Chan-Gi, W. Jong-Pil // *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38. No. 3. Pp. 379-385.

183. *Loganina, V. I.* The rheological properties of the finishing lime composition with additive based on synthetic aluminosilicates / V. I. Loganina, M. A. Sadovnikova, Y. P. Skachkov // *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2017. – Vol. 12, No. 4. – P. 1072-1075. – EDN YVLFMB.

184. *Nakagawa, K.A.* study of hydration of amorphous calcium aluminate by selective dissolution analysis / K. Nakagawa, I. Terashima, K. Asaga, M. Daimon // *Cement and Concrete Research*. 1990. Vol. 20. No. 4. Pp. 661-665.

185. *Park, C.K.* Characteristics and hydration of C12-xA7-x(CaF<sub>2</sub>) (x = 0 – 1,5) minerals // *Cement and Concrete Research*. 1998. Vol. 28. No. 10. Pp. 1357-1362.

186. *Patitz, G.* Inventory recording with construction radar - a non-destructive procedure fopractice // *Mauerwerk*. – 2013. – №4. Pp. 196-201. DOI: 10.1002/DAMA.201300579.

187. *Robie, R.A.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures / R.A. Robie, B.S. Hemingway. – Washington: US Government Printing Office. – 1995. – 461 p.

188. *Sakai, E.* Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement / E. Sakai, Y. Nikaidob, T. Itoha, M. Daimon // *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. No. 4. Pp. 1669–1673.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

### Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр «РЕАН».

Общий вид прибора представлен на рисунке А.1.



Рисунок 1.1 – рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр «РЕАН»

Технические характеристики спектрометра представлены в таблице А.1.

Таблица 1.1 технические характеристики спектрометра «РЕАН»

Тип рентгеновской трубки	С боковым окном
Максимальный режим источника питания рентгеновской трубки	U <sub>a</sub> до 50 кВ; I <sub>a</sub> до 1 мА; P до 50 В·А
Материал анода рентгеновской трубки	Rh
Коллимация рентгеновского пучка	От 1 мм до 8 мм
Детектор	Кремниевый дрейфовый с электроохлаждением
Каналы регистрации спектральной информации	Энергодисперсионный (EDX): измерение спектра
Энергетический диапазон	1 – 40 кэВ
Энергетическое разрешение	< 130 эВ (по линии Mn K $\alpha$ )
Способ загрузки проб	Ручной
Внутренний диаметр кювет	Одноместная кювета: $\varnothing$ 42 мм
Атмосфера камеры образцов	Воздух Вакуум (P < 0,9 мм рт. ст.)

**ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование**

**Порошковый дифрактометр D2 PHASER (Bruker).** Общий вид прибора представлен на рисунке А.2



Рисунок А.2 – Дифрактометр D2 PHASER

Технические характеристики D2 PHASER Bruker:

Материал анода рентгеновской трубки кобальт:  $\text{CoK}\alpha$ , ( $\text{K}\alpha_1$   $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ );

Размер фокуса –  $0,4 \times 12 \text{ мм}$ ;

Номинальный режим работы источника рентгеновского излучения: 30 кВ /10 мА;

Радиус гониометра 140 мм;

Диапазон углов рассеивания:  $3 - 160^\circ$ ;

Шаг сканирования  $0,02^\circ$ ;

Детектор: твердотельный позиционно-чувствительный, «LYNXEYE»  
количество каналов 190;

**ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование****Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3 SBH.**

Сканирующий электронный микроскоп, управляемый через персональный компьютер, с энергодисперсионной приставкой для элементного микроанализа и вакуумированием образцов. Общий вид прибора представлен на рисунке А.3.



Рисунок А.3 – Общий вид электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH

**Технические характеристики:**

Разрешение: 3 нм при 30 кВ, 8 нм при 3 кВ

Увеличение: от 4,5 до 1000000

Электронная пушка: вольфрамовый нагреваемый катод с термоэлектронной эмиссией

Рабочее значение вакуума в камере: менее  $9 \times 10^{-3}$  Па

Определяемые энергодисперсионной приставкой химические элементы: от бора (В).

**ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование****Спектрометр индуктивно-связанной плазмы Shimadzu ICPE-9000.**

Общий вид прибора представлен на рисунке А.4.



Рисунок А.4 – Общий вид спектрометра Shimadzu ICPE-9000

Основные характеристики прибора приведены в таблице А.2

Таблица А.2 – Технические характеристики спектрометра Shimadzu ICPE-9000

Оптическая схема	Эшелле-спектрометр
Спектральный диапазон	165-800 нм
Детектор	2-мерный полупроводниковый (CCD), более 1000000 пикселей на квадратный дюйм, твердотельный
Разрешение	Не хуже 0,004 при 193 нм
Тип спектрального блока	Вакуумный, термостатируемый
Термостатирование	Продуваемая оптическая система закрыта и имеет возможность термостатирования спектрометра при температуре до 38°C
Решетка	80 мм х 1600 мм с 79 штрих/мм, угол блеска 63,4.
Генератор	Твердотельный генератор, работающий в режиме свободной генерации на частоте 40 МГц. Подводимая мощность от 750 до 1600 Вт, с шагом 1 Вт для обоих обзоров плазмы. Эффективность по мощности более 80% при уровне стабильности 00,1%. Поджиг плазмы автоматический для любых растворов и в любое заданное оператором время
Охлаждение системы	Охлаждающий поток хладагента 4,5 л/мин при давлении 3100-550 кПа и температуре 15–25 °С
Осциллятор	Кристаллический
Мощность	До 1,6 кВт

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

Продолжение Таблицы А.2

Поджиг	Автоматический, контролируемый компьютером
Расход газа (аргон)	Расход с возможностью автоматически выбираться в ходе анализа, по требованию - для каждого элемента. Плазмообразующий поток аргона 5 – 10 л/мин, регулируемый с шагом 1 л/мин, вспомогательный поток (аргон/азот) 0 – 2 л/мин, регулируемый с шагом 0,1 л/ мин, контролируемый с использованием регулятора массового расхода с шагом 0,01 л/мин
Сдувающий поток	Использование воздуха для устранения влияния самопоглощения в холодном факеле (поток 22 л/мин)
Плазменный источник излучения	Двойной обзор плазмы -аксиальное или радиальное наблюдение
Распылительная камера	Двойной обзор плазмы -аксиальное или радиальное наблюдение
Горелка	Вертикально расположенная мини-горелка и обычная горелка
Распылитель	Циклонного типа
Система ввода образца	Быстросъемный регулируемый модуль горелки и узел ввода образца. Распылительная камера устойчивая ко всем типам кислот и щелочей: возможность анализа органических проб (нефть, масла), сильноокислых (до 50% HNO <sub>3</sub> ) и сильнощелочных (до 30% NaOH) растворов, растворов, содержащих HF (до 20%) и концентрированных растворов до 10% NaCl без предварительной пробоподготовки. Система подачи образца должна быть оборудована 3-хканальным перистальтическим насосом с компьютерным контролем с переменной скоростью.
Распылитель	Устойчивый к воздействию кислот (включая фтористоводородную и царскую водку).
Перистальтический насос	Трехканальный. Скорость до 5 мл/мин. Возможность контролировать скорость с помощью компьютера (шаг до 0,1 мл/мин).
Наблюдение за плазмой	Двойной обзор плазмы. Обзор как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении задается автоматически программным обеспечением

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

**Динамический сдвиговый реометр Physica MCR 102, Anton Paar.** Общий вид прибора представлен на рисунке А.5.



Рисунок А.5 Общий вид динамического сдвигового реометра Physica MCR 102, Anton Paar

Прибор предназначен для определения динамической вязкости различных сред. Основные характеристики прибора приведены в таблице 1.3

Таблица А.3 Основные технические характеристики динамического сдвигового реометра Physica MCR 102, Anton Paar

Характеристики	Описание
Диапазон показаний динамической вязкости, мПа·с	от $2 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{11}$
Диапазон измерений динамической вязкости, мПа·с	от 1 до $10^5$
Пределы допускаемой приведенной погрешности, %	$\pm 1,0$
Диапазон скоростей вращения (в режиме CSS), об/мин	от $10^{-6}$ до 3 000

**ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование**

Продолжение Таблицы А.3

Характеристики	Описание
Диапазон скоростей вращения (в режиме CSR), об/мин	от $10^{-5}$ до 3 000
Диапазон задания углового отклонения, мкрад	1 - $\infty$
Диапазон показаний рабочих температур, °С	от -150 до 1 000
Диапазон крутящего момента (в ротационном режиме измерения), мкНм	от 0,5 до 150 000
Минимальный момент, вращение	50
Минимальный момент, осцилляция	10
Подшипники	воздушные
Средний срок службы, лет	10
Габаритные размеры (Ш×Д×В), мм	485×621×603
Вес, кг	43

**Лабораторный гравитационный смеситель «Вибротехник» С 2,0.** Общий вид прибора представлен на рисунке А.6. Технические характеристики прибора представлены в таблице А.4.

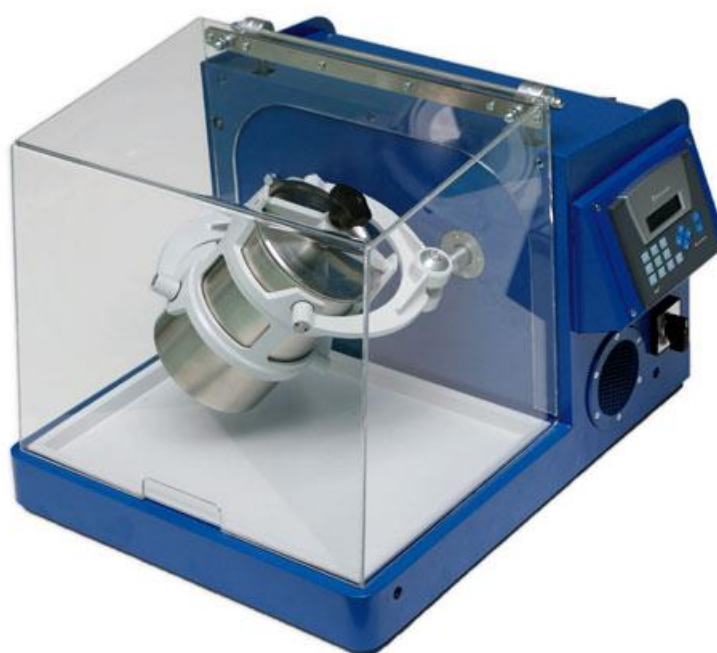


Рисунок А.6 – Лабораторный гравитационный смеситель «Вибротехник» С 2,0

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

Таблица А.6 основные параметры гравитационного смесителя Вибротехник С 2,0

Параметры	Описание
Объем чаши, дм <sup>3</sup>	2,6
Частота вращения чаши, об/мин	10-75
Напряжение питания, 50 Гц, В	220
Мощность электродвигателя, кВт	0,18
Габаритные размеры, мм (длина x ширина x высота)	580x535x435
Масса, кг	120
Материал чаши	нержавеющая сталь 12Х18Н10Т

**Лабораторная конусная дробилка ВКМД-10.** Общий вид прибора представлен на рисунке А.7 Технические характеристики приведены в таблице А.7



Рисунок А.7 Лабораторная конусная дробилка ВКМД-10

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

Таблица А.7 – Технические характеристики дробилки конусной лабораторной ВКМД 10:

Диаметр дробящего конуса	100
Размер кусков измельчаемого материала, мм, не более	10
Производительность, кг/ч, не более	30
Мощность электродвигателя, кВт	1,5
Напряжение питания, 50 Гц, В	380
Габаритные размеры, мм (длина x ширина x высота/ с опорой)	480x250x420
Масса, кг	62
Материал брони	инструментальная сталь

**Лабораторная шаровая мельница МШЛ-14К.** Общий вид прибора представлен на рисунке А.8. Технические характеристики прибора приведены в таблице А.8.



Рисунок А.8 Лабораторная шаровая мельница МШЛ-14К

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

Таблица А.8 – Технические характеристики лабораторной шаровой мельницы МШЛ-14К

Объем барабана, л	14
Крупность исходного материала, мм, не более	6
Частота вращения барабана, об/мин.	71
Шаровая загрузка, кг	27
Диаметр шаров, мм, в пределах	15-20
Установленная мощность, кВт	0,75
Габаритные размеры, мм, не более	
Длина	1400
Ширина	710
Высота	1005
Масса, кг	153

### Муфельная печь ПМ-1700.

Общий вид печи представлен на рисунке А.9.



Рисунок А.9 – Общий вид муфельной печи ПМ-1700

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

Основные технические характеристики приведены в таблице А.9.

Таблица А.9 Основные технические характеристики муфельной печи ПМ-1700

Характеристики	Определение
Мощность	от 1 кВт $\approx$ 12 кВт
Рабочее напряжение	380В 50/60 Гц
Стандартные размер рабочей камеры Ш×Г×В	400 × 400 × 400 мм
Максимальная температура	1700 (< 1 часа)
Рабочая температура	1600 °С (постоянно)
Скорость разогрева	10 °С / мин
Точность температуры	$\pm 1$ °С
Регулятор температуры	Сенсорная панель PID автоматическое управление и функция автонастройки. 51 сегмент (точек). Встроенная защита от перегрева.
Нагревательный элемент	U-тип MoSi <sub>2</sub> нагревательные элементы
Термометрический элемент	В термопары

**Поляризационный микроскоп Микромед ПОЛАР 1.** Общий вид прибора представлен на рисунке А.10.



Рисунок А.10 – Поляризационный микроскоп Микромед ПОЛАР 1

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Применяемое оборудование

Основные технические характеристики приведены в таблице А.10

Таблица А.10 – Технические характеристики микроскопа Микромед ПОЛАР 1

Характеристики	Определение
Увеличение микроскопа	крат 50-500
Револьверное устройство	на 5 объективов
Объективы, крат/апертура	длиннофокусные планахроматы, рассчитаны на длину тубуса "бесконечность"; для работы в отраженном свете 5х/0,15; 10/0,25; 20/0,40; 50х/0,55
Визуальная насадка	тринокулярная, диоптрийная настройка +- 5диоптрий на левом тубусе, посадочный диаметр окуляров 30 мм
Угол наклона визуальной насадки, град	30
Регулируемое межзрачковое расстояние, в пределах, мм	48-75
Окуляры, крат/поле	широкопольные с удаленным зрачком 10/22
Конденсорное устройство	центрируемы конденсор Аббе, числовая апертура А 1,25, с регулируемой ирисовой дифрагмой
Предметный столик, мм	150x190
Диапазон перемещения препарата, мм	60x75
Источник проходящего света	галогенная лампа 12В/30Вт
Источник отраженного света	галогенная лампа 12В/30Вт

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий**

ОКПД 2 23.99.19

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по научной деятельности

СПбГАСУ

Е.В. Королев



«\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г




## МОДИФИКАТОР СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

Технические условия

ТУ 23.99.19-001-02068150-2025

Дата введения 01.12.2025 г.

Держатель подлинника \_\_\_\_\_

<p><b>СОГЛАСОВАНО:</b> Зам. директора ООО «Ажио»</p> <p> _____ А.М.Харитонов</p> <p>«__» _____ 2025 г</p>	<p><b>РАЗРАБОТАНО:</b> Директор СИСМИИ ИЦ СПбГАСУ</p> <p> _____ Ю.В.Пухаренко</p> <p>«__» _____ 2025 г.</p> <p>Старший преподаватель кафедры ТСМиМ</p> <p> _____ С.А. Черевко</p> <p>«__» _____ 2025 г.</p>
--	---

Санкт-Петербург

2025

## **ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий**

Настоящие Технические условия распространяются на добавку-модификатор строительных смесей на основе извести, представляющую собой соединение гидрокарбоалюмината натрия (ГКАН) и предназначенную для регулирования структурообразования растворных смесей, изготавливаемых на основе воздушной извести

Основной эффект добавки – ускорение набора пластической прочности строительной смеси на основе воздушной извести при сохранении эксплуатационных характеристик материала (паропроницаемости и прочности) на требуемом уровне.

Настоящие технические условия являются собственностью «\_\_\_\_\_» и не могут использоваться иными юридическими лицами без оформления договора передачи научно-технической информации.

Условное обозначение добавки-модификатора состоит из:

- торгового наименования: Модификатор «ГКАН»;
- обозначения настоящих технических условий.

Пример условного обозначения:

*Модификатор «ГКАН» ТУ 23.99.19-001-02068150-2025*

### **1 Технические требования**

1.1 Добавку изготавливают по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке. Добавка должна соответствовать требованиям настоящих технических условий и ГОСТ 24211-2008.

1.2 Добавку изготавливают в форме тонкодисперсного порошка.

1.3 По показателям качества добавка должна соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.1

1.4. Дозировка модификатора рекомендуется в интервале, % от массы извести:

0,1–3,0 (допустимый);

0,5–2,0 (оптимальный).

1.5. Время выработки смеси должно составлять 30–120 минут, в зависимости от дозировки модификатора в оптимальном диапазоне.

1.6 Применение модификатора не должно приводить к снижению показателя паропроницаемости, а также значительного увеличения прочностных показателей во избежание снижения эксплуатационной надежности и долговечности получаемых растворов.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б** – Проект технических условий

Таблица 1.1 – Показатели качества и эффективности модификатора ГКАН

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Тонкодисперсный порошок белого цвета, допускается наличие агломератов диаметром не более 1,25 мм.
Химический/вещественный состав активного компонента модификатора	Гидрокарбоалюминат натрия
Массовая доля активного компонента, %, не менее	98
Водородный показатель (рН) водной суспензии модификатора	6,5-7,5
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов в добавке, Бк/кг, не более	370
Ускорение набора пластической прочности строительной смеси	1,5 раза и более

**1.7. Требования к сырью и материалам**

1.7.1. Сырье и материалы (исходные компоненты) для изготовления модификатора, а также материалы, применяемые для приготовления растворных и бетонных смесей с добавкой, должны соответствовать требованиям стандартов или техническим условиям на эти материалы. Удельная эффективная активность естественных радионуклидов сырья и материалов, применяемых при изготовлении добавок, не должна превышать 370 Бк/кг.

1.7.2. Исходные компоненты, применяемые для изготовления модификатора, должны иметь документы предприятия-изготовителя, подтверждающие соответствие их качества требованиям нормативно-технической документации, и иметь свидетельство о государственной регистрации или экспертное заключение, выданное территориальными органами Роспотребнадзора, подтверждающие соответствие установленным санитарно-эпидемиологическим требованиям.

**2 Требования безопасности**

2.1 Добавка должна соответствовать требованиям безопасности, изложенным в ГОСТ 24211-2018.

2.2 Модификатор в виде тонкодисперсного порошка является не горючим, пожаро-, взрывобезопасным, не радиоактивным, не токсичным и не выделяет вредных продуктов, опасных для здоровья и жизни человека.

2.3 Безопасность применения в строительстве добавки подтверждается оценкой ее санитарно-гигиенических характеристик и наличием свидетельства о государственной регистрации (при необходимости) или экспертного заключения, выданного территориальными органами Роспотребнадзора.

2.4 По степени воздействия на организм добавка относится к умеренно опасным веществам (3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Предельно-допустимая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны по основному (активному) компоненту не превышает 2 мг/м<sup>3</sup>.

2.5 Токсикологическая оценка основана на знании токсичности компонентов продукции: DL<sub>50</sub> (ЛД<sub>50</sub>) > 5000 мг/кг.

2.6 При использовании добавки необходимо соблюдать требования стандартов безопасности труда.

2.7 При работе с добавкой работники должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: спецодежда, респиратор, защитные очки, средства защиты рук.

2.8 Запрещается принимать пищу в помещениях, где хранится добавка или готовится водный раствор рабочей концентрации. Необходимо остерегаться попадания добавки в пищу, на кожу и в глаза. В случае попадания добавки в глаза рекомендуется промыть большим количеством воды и обратиться к врачу.

2.9 К выполнению работ с добавкой допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие производственное обучение и инструктаж по технике безопасности.

2.10 Добавка не предназначена для использования в быту.

### **3. Требования охраны окружающей среды**

3.1 Добавка должна соответствовать требованиям охраны окружающей среды, изложенным в ГОСТ 24211-2018.

3.2 Мероприятия по охране окружающей среды должны осуществляться в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02.

3.3 Специальных мер по защите окружающей среды при использовании добавки не требуется.

3.4 При использовании добавки защита окружающей среды от вредных воздействий обеспечивается герметизацией технологического оборудования.

3.5 Затвердевший раствор с модификатором не выделяет в воздушную среду токсичных веществ.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий**

### **4 Требования к маркировке и упаковке**

4.1 Упаковка добавки в виде тонкодисперсного порошка производится в мягкие контейнеры «Биг-Бэги» объемом 0,3-3м<sup>3</sup>. Допускается применение других видов фасовочных ёмкостей, обеспечивающих герметичность тары при транспортировке.

4.2 Транспортная маркировка добавки производится по ГОСТ 14192. Маркировку добавки, упакованной в потребительскую тару, наносят в соответствии с ГОСТ 19433.

4.3 На каждую единицу потребительской тары с добавкой наклеивается этикетка, содержащая следующие сведения:

- наименование предприятия-изготовителя и его адрес;

### **ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий**

- наименование продукта;
- номер партии,
- дата изготовления;
- масса нетто;
- масса брутто;
- обозначение настоящих технических условий.

4.4 На каждую партию добавки оформляется паспорт качества.

### **5 Правила приемки**

5.1 Приемка добавки производится в соответствии с требованиями ГОСТ 24211.

5.2 Добавка-модификатор принимается партиями. За партию принимают количество модификатора, полученное из материалов постоянного качества по единой технологии.

5.3 Каждая партия модификатора должна сопровождаться документом о качестве, в котором указывается:

- наименование предприятия-изготовителя, его товарный знак, адрес, телефон;
- наименование модификатора;
- дата изготовления модификатора;
- номер партии;
- масса брутто (нетто);
- вид тары, число упаковочных единиц;

- наименование настоящих технических условий.

5.4 Контроль физико-химических свойств добавки, обеспечивающих их технологическую и техническую эффективность в смесях, производится в соответствии с требованиями настоящих технических условий путем проведения испытаний при входном контроле продукта и периодических испытаниях.

5.5 Для контроля качества добавки службой технического контроля отбирается проба в количестве не менее 1 кг из 5% фасовочных емкостей партии, но не менее чем из трех, при партии менее 20 емкостей. Общую пробу усредняют и методом квартования отбирают на испытание не менее 0,5 кг.

5.6 В состав испытаний добавки каждой партии продукта входят:

- оценка качества добавки по показателям, указанных в табл. 1.1 настоящих Технических условий (за исключением показателя удельной эффективной активности естественных радионуклидов);

## **ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий**

- контроль удельной эффективной активности естественных радионуклидов проводят с периодичностью не реже 1 раза в год и при изменении рецептуры и/или качества исходных сырья и материалов. Допускается оценивать удельную эффективную активность естественных радионуклидов по товаросопроводительным документам на исходные сырье и материалы;

5.7 Результаты испытаний добавки регистрируются в производственной документации.

## **6 Методы контроля**

6.1 Для контроля качества добавки могут быть использованы методы и методики, прошедшие метрологическую аттестацию. При этом арбитражным является метод настоящих Технических условий.

6.2 Внешний вид модификатора по цвету, однородности и наличию примесей оценивают визуально.

6.3 Водородный показатель (рН) водной суспензии модификатора устанавливается по ГОСТ 21119.3-91.

6.4 Массовая доля активного компонента модификатора устанавливается путём определения содержания  $Al_2O_3$  по ГОСТ 14657.3-96. Далее производится пересчёт на содержание активного компонента по формуле 1.

$$\omega = \frac{Al_2O_3}{0,708} \quad (1)$$

где  $Al_2O_3$  – содержание оксида алюминия в пробе, % масс.;

0,708 – коэффициент пересчета на массовую долю активного компонента.

6.6 Определение эффективности добавки в растворных смесях проводят по ГОСТ 30459.

6.7 Удельную эффективную активность естественных радионуклидов в модификаторе определяют по ГОСТ 30108.

6.8 Результаты испытаний документируют.

## **7 Транспортирование и хранение**

7.1. Транспортирование производится в соответствии с Правилами перевозок грузов, действующими на каждом виде транспорта.

7.2 Транспортирование добавки осуществляется автотранспортом, железнодорожными контейнерами, крытыми вагонами с загрузкой по нормативной документации, действующей на соответствующем виде транспорте.

### **ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий**

По требованию потребителя может быть произведено формирование грузовых мест в транспортные пакеты по ГОСТ 26663. Средства крепления тарно-штучных грузов в транспортных пакетах должны соответствовать ГОСТ 21650.

7.3 При транспортировании и хранении не допускается попадание прямых солнечных лучей, а также необходимо обеспечивать защиту от попадания на упаковку атмосферных осадков.

7.4 Модификатор следует хранить на складах, специально предназначенных для этой цели. Склад должен обеспечивать защиту от прямых солнечных лучей, увлажнения, загрязнения и механического повреждения.

7.5 При транспортировании и хранении также необходимо соблюдать требования ГОСТ 24211.

## **8 Указания по применению**

8.1 Модификатор вводится в растворную смесь с водой затворения, либо в составе сухой смеси. Допускается вводить добавку после воды затворения при условии обеспечения равномерного ее распределения по объему смеси путем увеличения времени перемешивания.

8.2 Расход добавки в процентах от массы извести назначается в зависимости от времени, необходимого для выработки смеси (начала схватывания смеси). Ориентировочные значения расхода модификатора приведены в таблице 8.1

Таблица 8.1 Ориентировочные значения расхода модификатора ГКАН в зависимости от времени выработки смеси (начала схватывания).

Ориентировочная дозировка модификатора ГКАН, %	Минимальное время начала схватывания смеси, мин	Максимальное время конца схватывания, мин
1,9-2,0	30	100
1,6-1,7	45	145
1,4-1,5	60	190
1,2-1,3	75	235
1,1-1,2	90	280
1,0-1,1	105	325
0,9-1,0	120	370

8.3 По результатам испытаний может быть установлен расход добавки, отличающийся от рекомендованных в таблице 8.1 значений.

## 9 Требования к утилизации

Утилизацию добавки осуществляют в соответствии с требованиями действующего законодательства, а также с учетом положений ИТС 15-2016.

## 10 Гарантии изготовителя

10.1 Изготовитель гарантирует соответствие модификатора требованиям настоящих технических условий при соблюдении условий транспортирования и хранения.

10.2 Гарантийный срок хранения модификатора составляет не менее шести месяцев с даты изготовления при хранении в закрытой оригинальной упаковке и при соблюдении условий хранения.

10.3 По истечении гарантийного срока модификатор может быть использован по назначению после проведения испытаний согласно ГОСТ 2411 и настоящих технических условий.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий

### Перечень нормативных документов, на которые даны ссылки в настоящих технических условиях

Обозначение нормативного документа	Наименование нормативного документа
1	2
ГОСТ 24211-2008	Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия
ГОСТ 12.1.007	ССТБ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. ССТБ
ГОСТ 17.2.3.02	Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями
ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов.
ГОСТ 19433-88	Грузы опасные. Классификация и маркировка.
ГОСТ 21119.3-91	Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение pH водной суспензии.
ГОСТ 14657.3-96	Боксит. Методы определения оксида алюминия.
ГОСТ 5382-2019	Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.
ГОСТ 30459-2008	Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности.
ГОСТ 30108-94	Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов
ГОСТ 26663-85	Пакеты транспортные. Формирование с применением средств пакетирования. Общие технические требования
ГОСТ 21650-76	Средства скрепления тарно-штучных грузов в транспортных пакетах. Общие требования
ИТС 15-2016	Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов))

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Проект технических условий****Паспорт качества**

ООО «XXXXX»

СПб....; тел./ф. (812) ....., e-mail

Добавка для бетонов и строительных растворов

**ГКАН**

ТУ 23.99.19-001-02068150-2025

**Дата изготовления:****Номер партии:**

Наименование показателя	Нормируемое значение показателя	Фактическое значение показателя
Внешний вид	порошок белого цвета, допускается наличие агломератов диаметром не более 1,25 мм.	
Массовая доля активного компонента, %, не менее	98	
Водородный показатель (рН) водной суспензии модификатора	6,5-7,5	
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов в добавке, Бк/кг, не более	370	

Вид тары:

Число упаковочных единиц в партии:

Масса брутто:

Масса нетто:

Подпись:

Расшифровка подписи:

## ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акт о внедрении

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор ООО  
«АЖИО»

*Шангина*  
Н. Н. Шангина  
« 14 » января 2019



### АКТ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО «СПбГАСУ»: заведующий кафедрой «ТСМиМ» д.т.н. профессор Пухаренко Ю. В., ассистент кафедры «ТСМиМ» Черевко С. А., с одной стороны, и представитель ООО «АЖИО»: главный технолог Морозова Е. В., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в сентябре 2018 года на производственной площадке ООО «АЖИО» была изготовлена и применена с положительным результатом опытно-промышленная партия сухой известковой штукатурной смеси «РУНИТ Оригинальная крупная», модифицированной добавкой для ускорения схватывания, разработанной СПбГАСУ в рамках диссертационных исследований Черевко С. А., общим объемом 15 тонн.

Изготовленная штукатурная смесь использовалась для отделки кирпичных фасадов зданий, расположенных по адресам: г. Санкт-Петербург, ул. Шкапина, д. 9 и г. Санкт-Петербург, ул. Гаврилина, д. 3. Общая площадь, оштукатуренная модифицированной сухой смесью ~ 300 м<sup>2</sup>. Применение модифицированной смеси обеспечило возможность выполнить отделочные работы в условиях пониженных температур при работе с подвесных люлек.

от ФГБОУ ВО «СПбГАСУ»:

*Ю. В. Пухаренко*  
Ю. В. Пухаренко  
*С. А. Черевко*  
С. А. Черевко

от ООО «АЖИО»:

*Е. В. Морозова*  
Е. В. Морозова