

На правах рукописи



ЧЕРЕВКО Сергей Александрович

**МОДИФИКАТОР СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ
НА ОСНОВЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2025 г.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РААСН
Пухаренко Юрий Владимирович

Официальные оппоненты: **Загороднюк Лилия Хасановна**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технологический университет
им. В.Г. Шухова», кафедра «Строительного
материаловедения, изделий и конструкций»,
заместитель заведующего

Логанина Валентина Ивановна
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный
университет архитектуры и строительства»,
кафедра «Управление качеством и технологии
строительного производства», заведующий
кафедрой

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
политехнический университет»**

Защита диссертации состоится 15.12.2025 в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.380.04 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» по адресу: 190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4, зал заседаний диссертационного совета (аудитория 220). Тел./Факс: (812) 316-58-73; E-mail: rector@spbgasu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» и на сайте <https://dis.spbgasu.ru/specialtys/personal/cherevko-sergey-aleksandrovich>

Автореферат разослан «10» ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Гайдо А. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

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 составов без учета условий и особенностей эксплуатации строительных конструкций, выполненных из капиллярно-пористых материалов, таких как керамический кирпич. 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 улучшить технологичность смесей при сохранении их основных 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 (ГКАН), полученного из солевого шлака.

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 изучения 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 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 теоретических знаний о структурообразовании 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 технические условия 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. Основные положения работы представлены и получили одобрение на конференциях: Первая международная конференция: «Композиционные материалы и конструкции в современном строительстве FibroMix 2018»; III Научно-практическая конференция «FIBROMIX – композиционные материалы и конструкции в современном строительстве», 14-15 апреля 2022 г., Санкт-Петербург; 65-я международная научная конференция Астраханского государственного технического университета;

12th International Conference on Contemporary Problems of Architecture and Construction, ICCPAC 2020. 12. 2021; 71-я научная конференция профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета. Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. 2015; Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019), Санкт-Петербург, 25-28 июня 2019 г.; E3S Web of Conferences 371, 02020 (2023); 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 11 публикациях, включая 6 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 наименований.

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 ограждающих конструкций, выполненных из керамического кирпича, показаны перспективы использования для этой цели композитов на основе воздушной извести, теоретически обоснована возможность улучшения качества известковых смесей добавкой гидрокарбоната 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

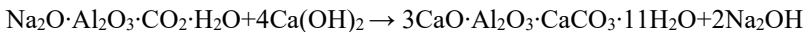
1. Теоретическое обоснование химической природы модификатора и механизм его влияния на формирование структуры и свойств строительных композитов на основе воздушной извести.

Проблема повышения долговечности фасадной отделки зданий в последние годы существенно обострилась, особенно в городах с историческим центром, хотя в значительной мере это касается и современных построек. Основной причиной разрушения фасадов является применение отделочных материалов без учета условий и особенностей эксплуатации ограждающих конструкций, выполненных из керамического кирпича. Так, начиная с середины XX века в составе отделочных материалов стал широко применяться портландцемент, который имеет многие неоспоримые преимущества перед другими вяжущими веществами, однако, в составе штукатурных, шпатлёвочных и других отделочных материалов порой оказывает негативное влияние на эксплуатационные характеристики ограждающих и несущих конструкций. Причиной этого является чрезмерно высокая прочность цементного камня и его низкая паропроницаемость. Наряду с портландцементом в составе отделочных материалов широко используются гипсовые вяжущие. Несмотря на существующие ограничения

(высокая сорбционная влажность, низкая водостойкость, недостаточная паропроницаемость, необходимость длительной сушки нанесенного отделочного слоя), гипсовые материалы применяют ввиду их высокой технологичности, позволяющей выполнять отделочные работы в сроки, практически не достижимые для составов на основе других вяжущих. Таким образом, несмотря на определенные достоинства, портландцемент и строительный гипс не могут быть признаны единственно эффективными вяжущими для отделочных строительных материалов. Тем не менее, их широкое внедрение в практику реставрации и нового строительства практически вытеснило штукатурные составы на основе воздушной извести, имеющие многовековой опыт применения, благодаря низкой гигроскопичности, и требуемой паропроницаемости, высокой ремонтпригодности. Несмотря на указанные преимущества известковые строительные смеси практически не используются в гражданском строительстве, и возврату их популярности препятствует ряд причин, таких как медленный набор прочности и, как следствие, низкая производительность труда, высокие усадочные деформации, препятствующие нанесению раствора слоем значительной толщины и др. Одним из путей улучшения качества и адаптации известковых строительных смесей к современным условиям может стать использование модификаторов, позволяющих повысить технологичность смесей при сохранении их основных преимуществ.

В настоящее время эффективными модификаторами известкового камня считаются добавки, формирующие в его объеме новообразования в виде продуктов взаимодействия добавки с минералом портландитом $(Ca(OH)_2)$ или собственных продуктов гидратации. В числе таких модификаторов выделяют пуццоланы, строительный гипс, портландцемент, глиноземистый цемент. Вместе с тем, опыт их использования позволяет выделить ряд недостатков, в том числе уплотнение известкового камня, что в свою очередь, приводит к снижению паропроницаемости и повышению его прочности, снижающему эксплуатационные качества и ремонтпригодность фасадной отделки.

Более перспективными представляются соединения на основе алюминия, обладающие пуццолановой активностью, которые формируют в объеме известкового камня новообразования, склонные в дальнейшем к карбонизации. В настоящей работе в качестве модификатора 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.

В отличие от других модификаторов, указанные добавки могут быть синтезированы с меньшими энергозатратами из побочных продуктов и промышленных отходов промышленности, например, из солевого шлака, который образуется при переплавке алюминиевого скрапа, зачастую не перерабатывается и накапливается в отвалах, значительно повышая экологическую напряженность региона. Солевая составляющая шлака обладает высокой растворимостью, вследствие чего происходит загрязнение плодородного грунта и, соответственно, грунтовых вод. Опасность представляют и тонкодисперсные частицы шлака, которые переносятся ветром на значительные расстояния. Кроме того, в состав шлака могут входить такие соединения как нитрид, карбид и сульфид алюминия, которые способны к гидролизу, вследствие чего в атмосферу выделяются аммиак, ацетилен, сероводород и пропан.

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.

2. Способ синтеза добавки-модификатора известковых смесей из солевого шлака.

Для подтверждения рабочей гипотезы изготовлен образец размером $4 \times 4 \times 16$ см из смеси воздушной извести и воды с добавкой ГКАН в количестве 10% от массы вяжущего. Образец твердел на воздухе 7 суток, после чего измельчался и исследовался методом рентгеновской дифрактометрии. Полученный спектр представлен на рисунке 1.

Расшифровка рентгенограммы, показала наличие следующих минералов: порландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), кальцит (CaCO_3), наличие которого объясня-

ется процессом карбонизации известкового теста, гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), наличие которого обусловлено технологией получения ГКАН и ГКАК ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом подтверждена возможность протекания указанной выше реакции.

На электронной фотографии фрагмента (скола) образца известкового камня (рисунок 2). Видны зерна извести на поверхности и в пространстве между которыми формируются кристаллы ГКАК. Увеличение числа контактов между частицами вяжущего способствует нарастанию пластической прочности и, соответственно, ускорению процесса схватывания известкового теста.

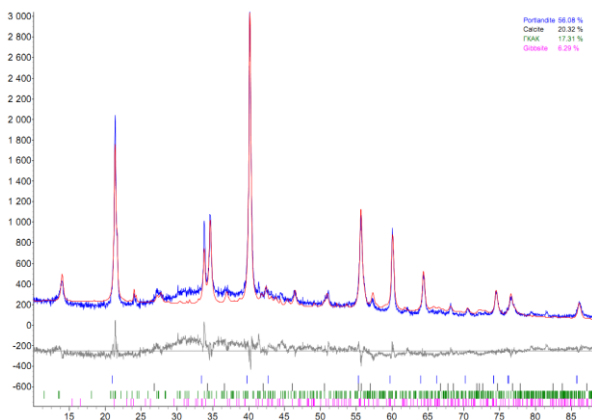


Рисунок 1 – Рентгенограмма известкового камня, модифицированного добавкой ГКАН

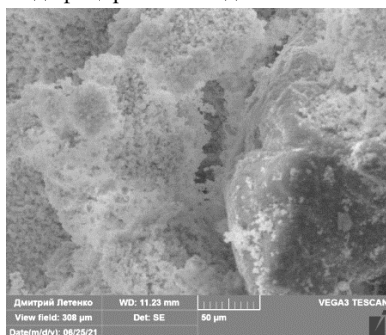


Рисунок 2 – Фотография скола известкового камня, модифицированного добавкой ГКАН

Для оценки влияния ГКАН на реологические характеристики растворов смесей на основе воздушной извести реализован модельный эксперимент с использованием реометра Physica MCR 102, Anton Paar. В результате испытаний получены кривые (рисунок 3), показывающие кинетику структурообразования известкового теста без добавок (контрольный состав) и с добавлением ГКАН в количестве 3% от массы извести. В обоих случаях отношение воды к извести составляло $В/И = 0,65$).

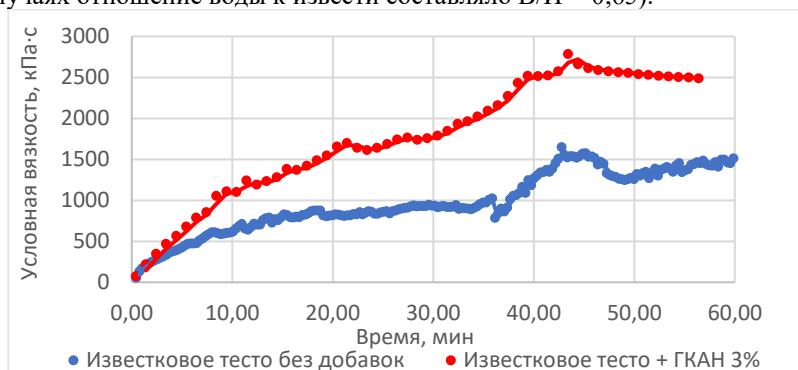


Рисунок 3 – Кинетика структурообразования известкового камня

Анализ представленных данных показывает, что введение ГКАН значительно ускоряет процесс формирования структуры известкового теста.

В качестве сырьевой базы для получения ГКАН в диссертационном исследовании предложен солевой шлак, получаемый при вторичной переплавке алюминия и представляющий собой полидисперсный сыпучий материал.

Химический состав шлака в оксидной форме определен с использованием энергодисперсионной приставки, являющейся частью аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH. Результаты химического анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – химический состав солевого шлака, % масс.

№ п/п	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	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
Усредн. состав	0,73	6,08	66,31	11,07	1,27	2,73	4,01	1,93	5,88

Минеральный состав шлака установлен методом рентгенофазового анализа с помощью порошкового дифрактометра D2 PHASER (Bruker). Полученный при испытании спектр представлен на рисунке 4.

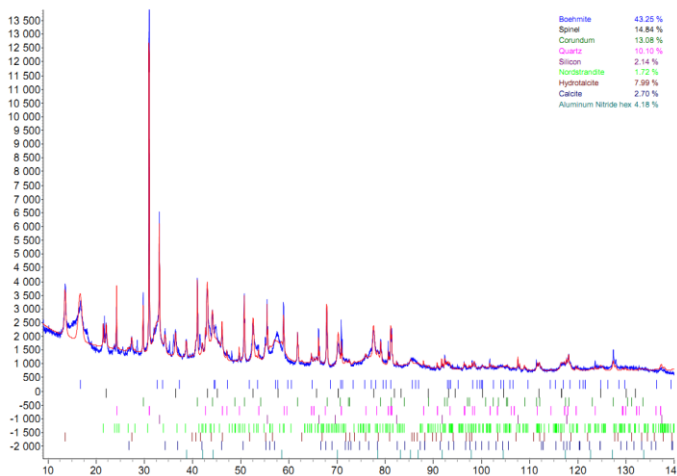


Рисунок 4 – Рентгенограмма солевого шлака

Расшифровка рентгенограммы показала наличие следующих минералов: корунд – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кварц – SiO_2 , шпинель – $(\text{Mg, Fe})\cdot\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, кремний – Si, бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})_3$, нордстандит $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидроталькит – $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нитрид алюминия AlN, кальцит CaCO_3 .

Количественный анализ, результаты которого представлены в таблице 2, проводился методом Ритвельда.

Таблица 2 – результаты количественного анализа методом Ритвельда

Минеральная фаза	Расчётное содержание минерала %, масс.
бемит	43
шпинель	15
корунд	13
кварц	10
кремний	2
гидроталькит	2
нордстандит	8
кальцит	3
нитрид алюминия	4

На основе анализа химического и минерального состава солевого шлака предложена принципиальная схема и разработан способ получения добавки-модификатора смесей на основе воздушной извести – гидроккарбоалюмината натрия (ГКАН). При этом учитывалось, что технология получения модификатора может быть реализована различными путями. Прежде всего, с учетом значения коэффициента основности, возможно получение активных соединений алюминия при высокотемпературной обработке (спекание): алюминатов кальция различной основности, а также аморфных соединений (стекла), которые обладают собственной гидравлической или пуццолановой активностью. Данное направление является весьма перспективным, известны работы по получению аморфных алюминатов кальция, соответствующих химическому составу майенита. Из предполагаемых недостатков данной технологии следует отметить сложность обеспечения однородности химического состава расплава для получения аморфного вещества, поскольку исходное сырье техногенное. Кроме того, 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. В этом случае предполагается обработка шлака растворами щелочи (NaOH, KOH) или кислот (HCl, H₂SO₄). Выбор реагента следует осуществлять ориентируясь на химический и минеральный состав шлака и результаты лабораторных исследований. Первичной задачей организации данной технологии является получение алюминатного раствора, содержащего минимальное количество примесей, а также достаточно устойчивого для осуществления необходимых технологических операций (фильтрация, репульпация и т. д.). Таким методом возможно получение алюминатов и карбоалюминатов натрия и калия, которые обладают пуццолановой активностью и потенциально могут являться эффективными модификаторами известкового вяжущего.

Для оценки принципиальной возможности получения ГКАН предложенным способом выполнена его лабораторная апробация, в ходе которой солевой шлак алюминия измельчался в лабораторной конусной дробилке до получения фракции 0-5 мм, после чего подвергался помолу в лабораторной шаровой мельнице. Полученный порошок выщелачивался в растворе гидроксида натрия с концентрацией 20% масс. во фторопластовом реакторе с мешалкой объемом 2 литра. Контроль полноты и завершения процесса во времени осуществлялся методом эмиссионного спектрального анализа

с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000.

Кинетика изменения концентрации алюминия в растворе, представленная на рисунке 5, показывает, что рациональная длительность процесса выщелачивания составляет 60 минут. После этого полученный алюминатный раствор осветлялся, подвергался вакуум-фильтрации и переносился в емкость для дальнейшей карбонизации путем барботирования раствора углекислым газом. При достижении водородного показателя $\text{pH} = 8$, полученный гидрокарбоалюминат отделялся от маточного раствора путём фильтрования, проводилась его репульпация 2%-ным раствором серной кислоты с целью удаления избытка щелочи с последующей фильтрацией и сушкой при температуре 100°C .

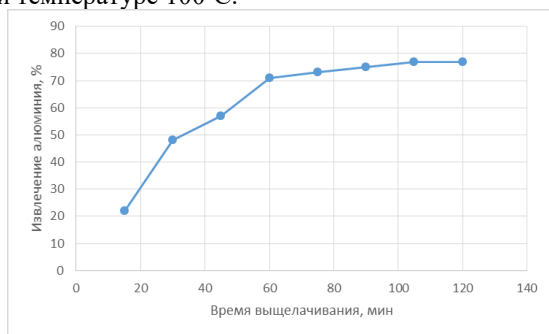


Рисунок 5 – Зависимость извлечения алюминия от времени выщелачивания

Анализ рентгенограммы, представленной на рисунке 6, показывает, что полученный материал представляет собой минерал давсонит, с общей формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

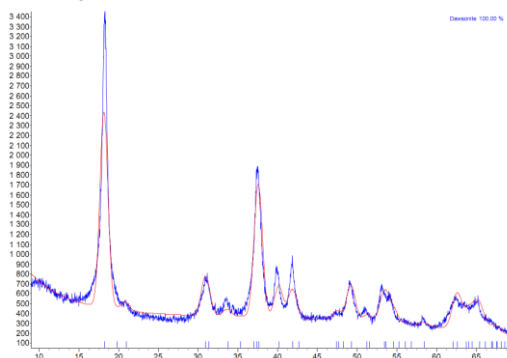


Рисунок 6 – Рентгенограмма полученного порошка ГКАН

Таким образом, в лабораторных условиях подтверждена возможность получения добавки ГКАН на основе солевого шлака от переплавки алюминия.

3. Влияние добавки-модификатора ГКАН на технологические и физико-механические свойства известковых растворов

Для оценки эффективности добавки ГКАН в лабораторных условиях приготавливались растворы с известково-песчаным соотношением И:П = 1:5 по массе и водоизвестковым отношением, позволяющим получить расплыв конуса на встряхивающем столике по ГОСТ 310.4. п.2.1, равным 140 ± 5 мм. Количество добавки ГКАН в растворных смесях составляло 0,5, 1, 3 и 5 %, масс. от массы извести.

Параллельно проводились сравнительные испытания известково-песчаных растворов с использованием наиболее распространенных минеральных модификаторов: гипс, портландцемент и глиноземистый цемент, которые также как добавка ГКАН вводились в смесь исходного состава в количестве 0,5, 1, 3 и 5 % от массы извести. При этом, расход воды в лабораторных замесах колебался в зависимости от вида добавки в пределах 15...20 % и контролировался по расплыву конуса, который для всех смесей составлял 140 ± 5 мм.

Приготовление известково-песчаных смесей осуществлялось в стандартном лабораторном смесителе (ГОСТ 30744-2001 п. 6.1), после чего с помощью конического пластометра Ребиндера проводились испытания их пластической прочности во времени.

Исследование влияния ГКАН и других добавок на прочность известково-песчаного раствора проводилась по ГОСТ Р 58767-2019 путем испытания на сжатие стандартных образцов-кубов с ребром 7,07 см, изготовленных из смесей вышеуказанного состава и твердевших 28 суток в камере хранения с влажностью (50-60) % и температурой (20 ± 2) °С. Аналогичным образом изготавливались образцы-плитки размером $10 \times 10 \times 1$ см, с помощью которых затем согласно ГОСТ 25898-2012 оценивалась паропроницаемость известково-песчаных растворов.

В диссертации приведены подробные результаты проведенного исследования, которые по совокупности положительных эффектов позволяют определить оптимальное содержание в составе смесей тех или иных добавок. Результаты испытаний известково-песчаных растворов с оптимальным количеством добавок представлены на рисунке 7 и в таблице 3.

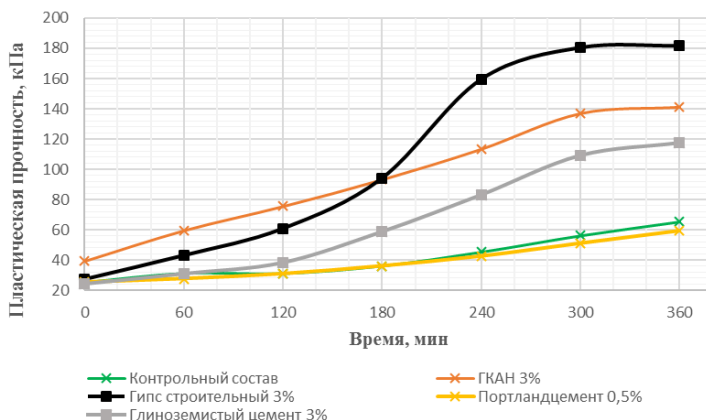


Рисунок 7 – Влияние добавок на пластическую прочность известково-песчаной смеси

Таблица 3 – 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	ГКСАН	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 / 0,95
5	Глиноземистый цемент	3	0,63 / 137	0,055 / 0,45

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 ГКСАН 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 ГКСАН 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.

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

4. Опытно-промышленная проверка эффективности применения ГКАН в составе сухих строительных смесей

В качестве объекта исследования влияния модификатора на свойства сухих строительных смесей выбрана 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)], предназначенная для устройства бутовой и кирпичной кладки, а также выполнения штукатурных работ по различным основаниям (кирпичное, деревянное, известковое, известково-гипсовое). В соответствии с планом запроектирован базовый (контрольный) состав смеси на основе минеральной части, представленной в патентной формуле, с использованием следующих материалов:

- известь строительная воздушная по ГОСТ 9179-2018 производства ООО «ПРИДОНХИМСТРОЙ ИЗВЕСТЬ» (г. Россошь) с влажностью $W = 0,32\%$, содержанием активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ $A = 70,8\%$;
- гипс строительный марки Г-6 Б III по ГОСТ 125-2018 производства ООО «Пешеланский гипсовый завод»;
- песок кварцевый по ГОСТ 8736-2014 с модулем крупности $M_{кр} = 2,55$;
- минеральный порошок МП-1 по ГОСТ Р 52129-2003;
- метакраолин МКЖЛ-1 по ТУ 5729-097-12615988-2013.

Вещественный состав смеси приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Вещественный состав базовой штукатурной смеси

Компонент	Содержание, %масс.
Известь строительная	10
Минеральный порошок	10
Песок кварцевый	76
Метакраолин	4

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

Исследовалось влияние модификатора на кинетику структурообразования растворной смеси. Модификатор вводился в состав сухой смеси в количестве 0,5, 1,5, 3% от массы извести. Реологические характеристики растворных смесей определялись с использованием реометра Physica MCR 102, Anton Paar. Результаты в графическом виде представлены на рисунке 8.

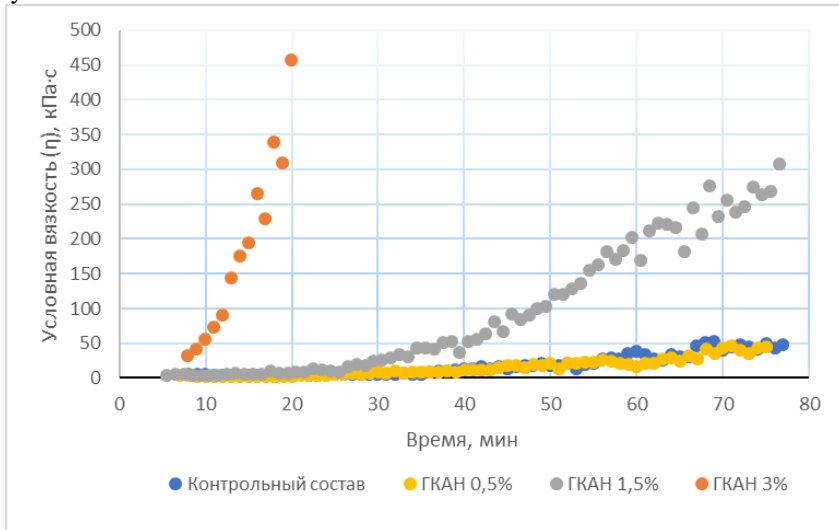


Рисунок 8 – Кинетика структурообразования строительной смеси

Анализ полученных зависимостей показывает, что модификатор оказывает влияние на процесс структурообразования в исследуемом диапазоне концентраций.

В результате статистической обработки экспериментальных данных получена регрессионная зависимость, вязкости смеси и времени от концентрации ГКАН:

$$x = \frac{\ln \frac{\eta}{t} + 0,75}{1,41}$$

где: x – концентрация ГКАН, %, η – вязкость смеси, кПа·с, t – время с момента затворения, мин.

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

Используя полученную зависимость, составлена таблица расхода модификатора в зависимости от требуемого времени выработки штукатурной смеси, см. таблица 5. Также установлено максимальное время наступления конца схватывания (в таблице приведены округленные значения, более удобные для практического применения).

Таблица 5 – 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

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. Показано, что при выполнении высококачественного штукатурного покрытия достигается сокращение времени выполнения работ до 1,5 раз.

На основании полученных экспериментальных данных разработана принципиальная технологическая схема переработки солевого шлака с выделением ГКАН, рисунок 9.

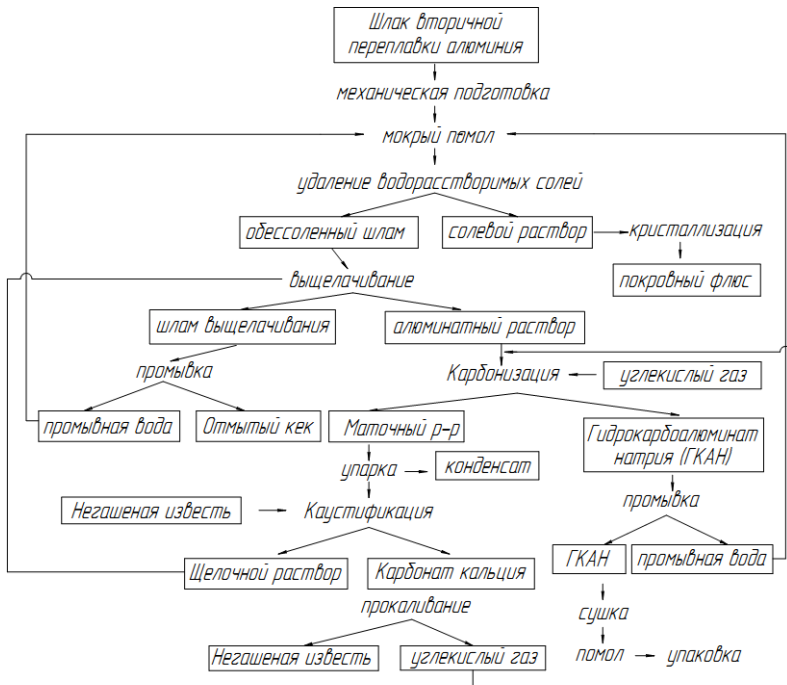


Рисунок 9 – Принципиальная схема переработки солевого шлака

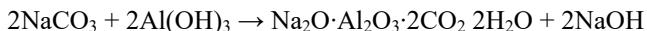
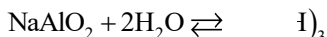
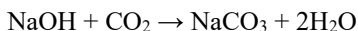
Предлагаемая технология получения модификатора состоит из следующих основных переделов:

1) *механическая подготовка* солевого шлака, заключающаяся в предварительном измельчении материала (дроблением), с последующим мокрым помолом в шаровой мельнице;

2) *удаление водорастворимых солей*, путем водного выщелачивания в емкостях, оборудованных перемешивающим устройством;

3) *выщелачивание* – получение алюминатного раствора путем обработки шлама 20% масс. раствором гидроксида натрия, с последующим отделением твердой составляющей фильтрацией;

4) *карбонизация* – процесс разложения полученного алюминатного раствора путем барботаж углекислым газом, процесс происходит в несколько стадий и может быть описан следующими химическими реакциями:



в результате взаимодействия карбоната натрия и гидроксида алюминия образуется ГКАН;

5) *промывка* полученного материала 2% масс. раствором серной кислоты, с целью удаления избытка щелочи;

6) *сушка* ГКАН, при температуре 100°C

Подробное аппаратное оформление, а также материальный баланс процесса представлен в диссертации.

На производственной площадке АО «ГК «Русредмет» (188515, Россия, ЛО, д. Кипень, Ропшинское ш., 2кб) по разработанной технологии синтезирована опытно-промышленная партия гидрокарбоалюмината натрия в количестве 35 кг. В качестве исходного сырьевого материала использован солевой шлак от переплавки алюминия.

Полученный материал использовался для изготовления опытно-промышленной партии сухой известковой штукатурной смеси «РУНИТ Оригинальная крупная», модифицированная на производственной площадке ООО «АЖИО». Общий объем партии составил 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 м². Применение модифицированной смеси обеспечило возможность выполнить отделочные работы в условиях пониженных температур при работе с подвесных люлек.

Для сравнительного анализа модифицированной и базовой смеси проведены стандартные испытания на основные показатели качества. В таблице 6 приведены основные характеристики контрольного состава и модифицированного.

Таблица 6 – 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

Поводя итог проведенному анализу существующих методов применения солевого шлака в строительных технологиях с учетом результатов диссертационного исследования, можно констатировать, что рациональной областью его использования может являться производство химических добавок-модификаторов известковых смесей, которое не является крупнотоннажным и не требует значительных запасов техногенного сырья. В качестве сырьевой базы могут быть использованы небольшие полигоны хранения, а также линии рециклинга алюминия. Кроме того, добавка-модификатор как готовый продукт в виде порошкообразного материала может транспортироваться по регионам, что экономически целесообразно так как расход в смесях, не превышает 5% от массы вяжущего вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

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

Направления дальнейших исследований.

Разработка новых и совершенствование составов существующих строительных смесей с использованием добавок-модификаторов с целью дальнейшего улучшения их технологичности, физико-механических характеристик и показателей долговечности.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Черевко, С.А. Применение солевых шлаков в технологии строительных материалов / С.А. Черевко // Вестник гражданских инженеров. – 2015. – №6(53). – С. 151-156. (0,625 п.л.)

2. Пухаренко, Ю.В. Вяжущие системы на основе солевого шлака / Ю.В. Пухаренко, С.А. Черевко // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С. 60-62. (0,25 п.л.)

3. Черевко, С.А. Применение метода Хёрста для исследования фазового портрета солевого шлака при термообработке / Черевко С.А. // Вестник гражданских инженеров. – 2018. – №6(71). – С. 93-98. (0,625 п.л.)

4. Черевко С.А. Известковые сухие смеси для реставрации / С. А. Черевко, А. М. Харитонов, Ю. В. Пухаренко, Панибратов Ю.П., Петрова Т.М. // Цемент и его применение. – 2021. – № 5. – С. 66-69. (0,375 п.л.)

5. Черевко, С.А. Ускоритель схватывания известковых смесей на основе техногенного сырья / С.А. Черевко // Вестник гражданских инженеров. – 2022. – № 6(95). – С. 100-107. (0,875 п.л.)

6. Черевко, С.А. Технологические аспекты синтеза модификатора известкового камня / С.А. Черевко, С.В. Жуков // Промышленное и гражданское строительство. – 2025. – № 3. – С. 12-17. (0,625 п.л.)

Публикации в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science:

7. Cherevko, S. Modification of High-Lime Dry Mixes for Restoration (Модификатор известковых смесей для реставрации) / S. Cherevko, A. Kharitonov, Yu. Pukharenko, T. Kharitonova // E3S Web of Conferences: International Scientific Conference “Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East” (AFE-2022), Tashkent, Uzbekistan, 25–28 января 2023 года. Vol. 371. – Tashkent, Uzbekistan: EDP Sciences, 2023. – P. 02020.

8. Pukharenko, Y.V. Use of salt slag in binder's production (Использование солевого шлака в производстве вяжущих) / Y.V. Pukharenko, I.U. Aubakirova, S.A. Cherevko // Proceedings of the 12th international conference on contemporary problems of architecture and construction, ICCPAC 2020, Saint Petersburg, 25–26 ноября 2020 года. – Saint Petersburg, 2021. – P. 247-250.

Публикации в других изданиях:

9. Черевко С.А. Модификация высокоизвестковых сухих смесей для реставрации / С. А. Черевко, Е. В. Морозова, А. М. Харитонов, Ю. В. Пухarenko // 65-я международная научная конференция Астраханского государственного технического университета : материалы конференции, Астрахань, 26–30 апреля 2021 года. – Астрахань: Астраханский государственный технический университет, 2021. – С. 126-131.

10. Черевко, С. А. Использование солевого шлака в технологии портландцемента / С. А. Черевко, В. В. Инчик, И. У. Аубакирова // Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019) : Тезисы докладов международной научной конференции, Санкт-Петербург, 25–28 июня 2019 года. – Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого", 2019. – С. 45-46. – EDN UZTFEG.

11. Черевко, С. А. Исследование фазового состава солевого шлака при термообработке / С. А. Черевко, С. В. Жуков // Архитектура – строительство – транспорт : Материалы 71-й научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета, Санкт-Петербург, 07–09 октября 2015 года / Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. Том Часть 1. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, 2015. – С. 147-150. (0,375 п.л.).

Компьютерная верстка *В. С. Весниной*

Подписано к печати 09.10.2025. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 120 экз. Заказ 116.

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет.
190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская, д. 4.

Отпечатано на МФУ. 198095, Санкт-Петербург, ул. Розенштейна, д. 32, лит. А