

Разработка многокомпонентных минеральных вяжущих веществ

Ю. Д. Чистов, А. С. Тарасов

ЮРИЙ ДМИТРИЕВИЧ ЧИСТОВ — доктор технических наук, профессор Московского государственного строительного университета (МГСУ). Область научных интересов: теория твердения минеральных вяжущих веществ, неавтоклавные бетоны ячеистой и плотной структуры на основе мелких песков, утилизация отходов промышленности в производстве высокоэффективных строительных материалов.

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ ТАРАСОВ — аспирант МГСУ. Область научных интересов: композиционные минеральные вяжущие вещества, утилизация техногенных отходов в производстве высокоэффективных строительных материалов.

129337 Москва, Ярославское шоссе, д. 26а, МГСУ, тел. (095)235-51-10, тел./факс (095)470-76-78, 135-24-43, E-mail 7ast@aport.ru

Виды традиционных вяжущих и механизмы твердения

Традиционными минеральными вяжущими до сих пор являются портландцемент и его разновидности (их около 40), гипсовые и ангидритовые, магнезиальные, известковые составы, кислотоупорный кварцевый цемент, романцемент, гидравлическая известь, вяжущие автоклавного твердения и жидкое стекло. С середины прошлого века начали широко разрабатываться и внедряться в производство так называемые композиционные вяжущие на основе традиционного портландцемента или гипса и извести. Это гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, пуццолановые цементы, шлакопортландцемент и др. [1].

Минеральные вяжущие подразделяются на две принципиально различные группы: вяжущие воздушного и гидравлического твердения. Каждый вид вяжущего занимает в строительстве свою определенную нишу, где он наиболее эффективен и долговечен. Но часто строителям и технологам необходимо сочетать одновременно свойства воздушных вяжущих и гидравлических. Иногда, что особенно актуально, возникает нужда в супербыстром затвердевании бетона на основе известных вяжущих с сохранением эксплуатационных свойств в запланированном отрезке времени. Требуют решения проблемы затвердевания и набора прочности бетона при отрицательных и низких положительных температурах при монолитном строительстве. Злободневной проблемой заводов железобетонных изделий является сокращение термовлажностной обработки (ТВО) изделий, а лучше отказ от нее [2]. Решить эти сложные в теоретическом и практическом плане задачи с помощью обычных известных вяжущих не удастся.

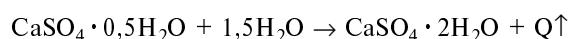
При разработке многокомпонентных вяжущих, как правило, используется системный подход. Новые вяжущие рассматривают как сложную систему, состоящую из подсистем или элементов, каждый из которых выполняет свои функции. Элементы в системе не изолированы друг от друга, а сгруппированы так, чтобы обеспечить целесообразность всей системы. Следует отметить, что какие-либо изменения в отдельно взятом элементе или замена одного элемента на другой приводит обычно к изменению свойств всей системы.

Элементы системы взаимосвязаны между собой и чем разностороннее связи, тем эффективнее система [3]. Задача исследователя заключается в правильном подборе элементов системы с учетом их свойств и вклада в общую структуру системы.

Создание новых прогрессивных, отвечающих требованиям времени вяжущих веществ, естественно, базируется на уже известных знаниях. Композиционные вяжущие обычно представляют собой смесь воздушного и гидравлического вяжущих и каких-либо специальных добавок, усиливающих те или иные их строительные свойства.

Гипсовые вяжущие

Затвердевание минеральных вяжущих веществ в большинстве обеспечивается гидратационными процессами, включающими в себя как чисто химические, так и комплексные физико-химические процессы. Так, например, гипсовые вяжущие на основе полугидрата сульфата кальция при взаимодействии с водой образуют дигидрат сульфата кальция с выделением незначительного количества теплоты:



Кристаллы дигидрата растут, переплетаются и образуют кристаллический сросток, обеспечивающий прочность системы.

Увеличить или снизить скорость гидратации полуводного гипса можно путем ввода при затворении разного рода химических веществ (NaCl, KCl, Na₂SO₄, CaSO₄ · 2H₂O, CaHPO₄ · 2H₂O, аммиака, этилового спирта, ПАВ). Таким способом можно управлять скоростью роста прочности и ее величиной, что очень важно в промышленных условиях при изготовлении изделий.

В определенных условиях кристаллы дигидрата гипса могут проявлять склонность к химическому взаимодействию с гидратами некоторых оксидов, такими как 3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O и 4CaO · Al₂O₃ · 13H₂O с образованием 3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 31H₂O (эттрингит). Такое сложное химическое соединение достаточно легко образуется в недрах цементного бетона, когда в него проникает растворенный в воде гипс и, как правило, приводит к разрушению бетонного (железо-

бетонного) изделия или конструкции. Это новообразование — трехсульфатную форму гидроалюмината кальция с 31 молекулой воды иногда называют «цементной бациллой» или «белой смертью бетона».

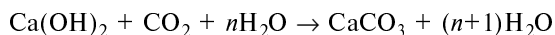
Ученые нашли способы нейтрализации этого вредного воздействия на цементный бетон. Более того, сегодня мы иногда специально добиваемся кристаллизации этого новообразования (этtringита) с целью уплотнения бетона и увеличения его прочности без ухудшения других его свойств.

Зная условия образования и стабильного существования высокоосновных гидроалюминатов кальция и способы нарушения этой стабильности, можно исключить образование этtringита. Достигается это вводом в бетонную смесь на основе портландцемента активного кремнезема с целью снижения рН жидкой фазы. В этом случае в системе возникает односульфатная форма гидроалюмината кальция и разрушения бетона не происходит, так как это соединение — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — образуется без резкого и большого увеличения в объеме. При этом возможно образование гидрогранатов $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6+12)\text{H}_2\text{O}$ и гидросиликоалюминатов $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Известь

Одним из известных и давно используемых в строительстве воздушных вяжущих является строительная известь. Разновидностями ее служит негашеная известь (комовая и молотая CaO) и гашеная известь (пушонка, известковое тесто, известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Наиболее безопасна в приготовлении рабочих смесей гашеная известь, которая затвердевает в песчаных растворах под действием углекислоты воздуха с образованием кристаллов углекислого кальция и выделением воды:

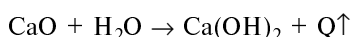


При твердении в условиях автоклава ($175^\circ\text{C} \dots 225^\circ\text{C}$, влажность 100%) при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кремнеземом происходит образование сложных по составу гидросиликатов кальция.

Процесс идет в несколько стадий. На первой, когда превалирует насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуются кристаллы $(1,8 \div 2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1+1,25)\text{H}_2\text{O}$. На второй стадии твердения, когда растворимость SiO_2 увеличивается, а концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается, возникают новообразования с меньшей основностью $(0,8 \div 1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5 \div 2,0)\text{H}_2\text{O}$. Третья стадия автоклавной обработки (время 4—8 ч) сопровождается образованием соединений типа $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Анализ химических превращений гидроксида кальция и кремнезема в разные кристаллогидраты необходим потому, что продукты гидратации различны не только по составу, но и по строению и форме кристаллов и, что наиболее важно, различаются по своим эксплуатационным качествам.

Негашеная известь быстрее затвердевает при смешении с водой и образует гидроксид кальция в виде кристаллов-пластинок с большим выделением теплоты



Этот процесс сопровождается не только разогревом рабочей смеси, но и большими объемными деформация-

ми, что сдерживает возможность непосредственного использования CaO в растворных и бетонных смесях.

Скорость взаимодействия негашеной извести CaO с водой во многом зависит от температуры среды и содержания в воде CaCl_2 , NaCl , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , Na_2SO_4 , некоторых ПАВ и др. Наличие указанных солей обуславливает образование разных по величине кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В некоторых случаях зафиксировано возникновение кристаллогидратов достаточно сложного состава: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Характерно, что такие новообразования устойчивы только при небольших положительных температурах.

Применение негашеной молотой извести в вяжущих по многим позициям более выгодно, чем гашеной. Сегодня мы располагаем определенными приемами и некоторыми химическими добавками, которые позволяют управлять как тепловыделением, так и объемными деформациями при гидратации негашеной извести [4]. Владая этими «тонкостями», технолог может заранее запрограммировать как ход течения этих реакций, так и свойства бетонов. Указанные выше химические процессы и некоторые технологические приемы необходимо учитывать при создании новых вяжущих веществ на основе гипсовых и известковых вяжущих.

Портландцемент

Несомненно, что лидером среди вяжущих веществ, используемых в строительстве, является портландцемент. Недаром его называют «хлебом строительства». В отличие от гипсовых, магнезиальных и известковых вяжущих портландцемент имеет более сложный химический и минеральный состав, который обеспечивает возникновение разных по составу и строению новообразований, способных затвердевать, набирать прочность и сохранять ее длительное время не только в воздушно-сухих условиях, но и во влажных и даже в воде. «Легирование» цемента различными добавками, в том числе и химическими, резко расширило ассортимент цементов [5].

Основные эксплуатационные свойства затвердевшего цемента, а следовательно, и бетона на его основе в значительной степени зависят от его химического и минерального состава. Главными оксидами портландцемента являются CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , объем которых составляет около 95—97%. Кроме основных оксидов в клинкере находятся MgO , SO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 и некоторые другие. Количество CaO составляет 63—66%. Второе место приходится на SiO_2 (21—24%), затем идут Al_2O_3 (4—8%), Fe_2O_3 (2—4%) и остальные оксиды.

Каждый из отмеченных оксидов влияет на конечные свойства цемента. Поэтому уже на стадии получения цементного клинкера (спекание смеси сырьевых компонентов) следует внимательно следить за процентным содержанием оксидов. Это важно знать и при разработке новых модификаций цементов или композиционных вяжущих на его основе.

Для примера отметим, что повышенное содержание оксида кальция обеспечивает не только быстрый рост прочности и высокую марку цемента, но затвердевший, такой цемент характеризуется пониженной водостойкостью. Отмеченное влияние оксида кальция

на прочность наблюдается в том случае, если он максимально полно связан в химические соединения с кислыми оксидами. Несвязанный (свободный) СаО в количестве более 0,5—1% оказывает негативное воздействие на затвердевший цемент.

Цемент с повышенным содержанием SiO₂ характеризуется замедленной скоростью набора прочности в начальный период твердения, но через полгода такой цемент будет иметь высокую прочность и повышенную водо- и сульфатостойкость.

Повышенное (более 8%) содержание глинозема Al₂O₃ ускоряет твердение цемента в первые часы и сутки, но такой цемент имеет пониженные морозостойкость, водо- и сульфатостойкости.

Оксиды железа тоже влияют на свойства цемента. При повышении их содержания и низком количестве Al₂O₃ цемент аналогичен высококремнеземистому. Цемент с большим содержанием Fe₂O₃ имеет высокую сульфатостойкость. Влияние других оксидов можно найти в специальной литературе.

Роль и влияние минерального состава цемента на прочность и долговечность цементных бетонов переоценить трудно. Основополагающими (главными) минералами в цементе являются трехкальциевый силикат (C₃S, алит) — 3СаО · SiO₂; двухкальциевый силикат (C₂S, белит) — 2СаО · SiO₂; трехкальциевый алюминат (C₃A) — 3СаО · Al₂O₃ и четырехкальциевый алюмоферрит (C₄AF, целит) — 4СаО · Al₂O₃ · Fe₂O₃. Они образуются из основных оксидов при обжиге (1300—1500 °С) и имеют характерную для каждого кристаллическую структуру.

Трехкальциевый силикат, содержание которого в клинкере составляет 40—60%, предопределяет основные свойства цемента. Он обеспечивает высокую прочность цементного камня и быстрый рост ее во времени. Двухкальциевый силикат (15—30%) твердеет медленно, но впоследствии имеет высокую прочность.

Трехкальциевый алюминат (3—15%) характеризуется широким набором прочности, хотя она и невысокая.

Химический и минеральный составы являются «визитной карточкой» портландцемента. С их помощью можно не только оценить строительные свойства цемента, но и, что сегодня особенно важно, заранее «запроектировать» течение тех или иных химических и физико-химических процессов с целью получения нужных нам свойств у затвердевшего цемента или получить новые вяжущие с заранее заданными свойствами. Чтобы достичь этого необходимо знать те химические процессы, которые происходят в твердеющем вяжущем.

Согласно теории твердения вяжущих веществ А.А. Байкова, гидратация минералов клинкера может идти в двух направлениях: через раствор и топохимически. Эти обстоятельства во многом предопределяют морфологию и габитус кристаллов новообразований, а в конечном счете — формирование строительных свойств затвердевшего цемента. В соответствии с основными положениями теории твердения вяжущих веществ А.В. Волженского можно осознанно и целенаправленно управлять свойствами цементного камня, а значит и бетона. Изменяя температуру твердения, минеральный состав, дисперсность цемента, щелочность жидкой фазы твердеющей системы, мы можем регулировать скорость гидратации минералов, состав новообразований, размер кристаллов новообразований

и соответственно строительные свойства затвердевшего цемента. Однако чтобы это осуществить, необходимо знать, как и при каких условиях проходят не только химические, но и физико-химические процессы в твердеющем цементе.

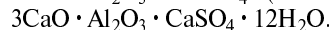
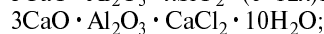
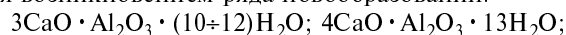
Трехкальциевый силикат — основной минерал клинкера, взаимодействует с водой при обычных условиях по следующей схеме:



Это справедливо, если считать, что в твердеющей системе преимущественно образуется 3СаО · 2SiO₂ · 3H₂O. Если же в системе по каким-либо причинам изменяется щелочность среды, то образующиеся гидросиликаты кальция имеют переменный состав. Так, если в обычных условиях концентрация гидроксида кальция в жидкой фазе (в расчете на СаО) находится в пределах 0,05—1,1 г/л, возникают новообразования типа (0,8÷1,5)СаО · SiO₂ · (1÷2,5)H₂O. При этом основность продуктов гидратации будет тем выше, чем больше концентрация СаО в жидкой фазе.

Гидратация двухкальциевого силиката протекает аналогично описанной, но с меньшей скоростью, т.е. процесс достаточно длительный.

Взаимодействие 3СаО · Al₂O₃ с водой в зависимости от температуры и щелочности среды, влажности, длительности и присутствия таких солей, как СаСО₃, СаСl₂, SiO₂, гипса или силиката кальция сопровождается возникновением ряда новообразований:



При этом образующиеся кристаллы новообразований могут быть гексагональной, пластинчатой, кубической, игольчатой или сферической формы. Каждой из перечисленных форм присущи свои свойства.

Целит (C₄AF) при гидратации дает обычно 3СаО · Al₂O₃ · 6H₂O и СаО · Fe₂O₃ · H₂O. При повышенной щелочности среды может возникать 4СаО · Fe₂O₃ · 13H₂O. Аналогично гидроалюминатам гидроферриты кальция способны образовывать комплексные соединения с СаSO₄ · 2H₂O, СаСl₂, SiO₂ и др.

Примеры гидратации основных минералов клинкера приведены с целью показать, что знание процессов взаимодействия цемента с водой в разных условиях, позволяет регулировать строительные свойства затвердевшего цемента и создавать современные многокомпонентные вяжущие вещества нового поколения, более эффективные, экономичные, экологически безопасные и конкурентоспособные [6].

Композиционные вяжущие

Примером более сложных систем — многокомпонентных вяжущих — могут служить вяжущие экстракласса, фосфогипсовая композиция, белитовый цемент, известковый портландцемент, известково-зольное вяжущее, вяжущее на основе гидросульфферритов кальция, вяжущее низкой водопотребности и др.

В настоящее время уже есть достаточно большое число разработанных и затем опробованных в заводских условиях оригинальных в экономическом и экологическом аспектах вяжущих веществ. Однако

эффективные и заслуживающее скорейшего внедрения в отечественное строительство вяжущие по ряду объективных и субъективных причин не нашли еще достойного применения.

К таким вяжущим относится гидравлическое вяжущее экстракласса на основе глиноземистого цемента и некоторых промышленных отходов, представляющее уникальную возможность через 2–3 ч твердения в обычных условиях извлекать железобетонные изделия из форм (или снимать опалубку при монолитном строительстве) [7]. Оно разработано в МГСУ (МИСИ) и получило название *алюмосульфатошлаковый цемент (АСШЦ)*. Он содержит 15–35% (мас.) глиноземистого цемента или шлака, 20–50% полуводного CaSO_4 , доменный или термофосфорный гранулированный молотый шлак и порландцемент марки 400 около 4–7%; прочность такого цемента 40–50 МПа.

Отличительной особенностью этого вяжущего является способность твердеть при отрицательных температурах (до -15°C). При этом бетону необходимо обеспечить предварительную выдержку при положительной температуре около $+20^\circ\text{C}$. Рост прочности бетона до 10–12 МПа обеспечивается за 10–12 ч.

Быстрое нарастание прочности бетона позволяет отказаться от обычной тепловой обработки. Это обстоятельство чрезвычайно важно в современных экономических условиях страны и является реальным фактором снижения энергозатрат при изготовлении бетонных и железобетонных изделий.

Серьезной проблемой на сегодняшний день является утилизация вредных в экологическом плане промышленных отходов, в частности отходов при производстве минеральных удобрений — фосфогипса. Традиционные методы переработки фосфогипса с использованием химических добавок, отмывки от вредных примесей, нейтрализации, сушки, обжига, прессования не всегда экономически оправданы, а по качеству конечный продукт не всегда может конкурировать с аналогами.

В МГСУ в результате проведенных исследований создали простую малоэнергоёмкую технологию изготовления многокомпонентного *водостойкого вяжущего на основе фосфогипса* путем сочетания фосфогипса с известью, цементом и пуццолановыми добавками.

Из полученного вяжущего можно формовать изделия, которые затем подвергаются термовлажностной обработке при $70\text{--}110^\circ\text{C}$ в течение 8–12 ч. Оптимальные составы композиции позволяют получать бетоны марок М35–М75 с коэффициентом размягчения 0,72–0,75 и морозостойкостью до F35. Вяжущее прошло испытание на практике — построены сельские одноэтажные дома.

Как в этой, так и во многих подобных композициях фосфогипс использовался в основном в качестве наполнителя.

Интересен и другой подход, который позволяет рассматривать дигидрат фосфогипса как активный компонент системы, модифицированной комплексом химических и минеральных добавок [8, 9]. В настоящее время проводятся исследования, направленные на получение строительных материалов из композиционного вяжущего, состоящего из дигидрата фосфогипса (не менее 60%) и добавок извести, глиноземистого цемента, микрокремнезема. Реакции дигидрата CaSO_4 с другими компонентами обеспечивают создание

прочного, водостойкого, долговечного бетонного камня. Процесс твердения происходит за счет образования гидроалюминатов, гидросульфалюминатов и гидросиликатов кальция.

При затворении водой *фосфогипсовой композиции (ФГК)* происходит переход в раствор продуктов гидратации глиноземистого цемента (ГЦ), состав которых при увеличении температуры и высокой щелочности среды изменяется в сторону увеличения концентрации C_3AH_6 и уменьшения C_2AH_8 и CAH_{10} . Одновременно происходит связывание двухводного гипса с новообразованиями ГЦ — в твердеющей системе выкристаллизуется трехсульфатная форма гидросульфалюмината кальция. Одновременно происходит взаимодействие микрокремнезема с известью, что сопровождается появлением гидросиликатов кальция. Гидратация ГЦ заканчивается на вторые сутки твердения, немногим дольше продолжается кристаллизация этtringита, который также имеет высокую скорость образования. Необходимый в дальнейшем рост содержания гидросиликатов кальция на поверхностях уже образованных минералов способствует созданию более прочной и водостойкой структуры. Параллельно происходит нейтрализация примесей известью.

Повышение температуры и высокощелочная среда необходимы для синтеза этtringита. Скорость его образования тем выше, чем больше количество высокоосновных гидроалюминатов. К примеру, полное связывание гипса при взаимодействии с C_3AH_6 наблюдается уже через 1 сут, при взаимодействии с CAH_{10} через 3 сут, а с C_2AH_8 через 28 сут твердения в воде. При быстром протекании реакции кристаллы этtringита в виде тонких волокон пронизывают структуру материала, упрочняя и армируя ее; при медленном — этtringит кристаллизуется в форме крупных широких призм, оказывающих расклинивающее действие и создающих опасные напряжения в материале.

Гидратация минералов глиноземистого цемента сопровождается образованием гидроалюминатов кальция CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 в разных соотношениях. При повышении температуры (до 60°C) и щелочности среды ($\text{pH} > 10$) на начальном этапе твердения концентрация CAH_{10} и C_2AH_8 резко уменьшается за счет перекристаллизации в C_3AH_6 , который в свою очередь взаимодействуя с гипсовой составляющей, образует гидросульфалюминаты кальция. Подобные процессы перекристаллизации происходят на раннем этапе твердения, когда структура материала только формируется. Таким образом, изменяя состав продуктов гидратации глиноземистого цемента, можно добиться снижения содержания в материале легкорастворимого и легковымываемого дигидрата CaSO_4 до 50%, что способствует уплотнению структуры, увеличению прочности и водостойкости материала.

Эти же свойства улучшаются за счет связывания кальция микрокремнеземом с образованием гидросиликатов типа CSH(B) , которые являются связкой между крупными кристаллами дигидрата, защищая их от взаимодействия с водой. Высокоактивный кремнезем выступает также в качестве регулятора щелочности среды. Его соотношение подбирается таким образом, чтобы остановить кристаллизацию этtringита в более поздние сроки твердения, но при сохранении необходимой щелочности для стабильного существования

системы. Снижение щелочности может привести к разложению трехсульфатной формы до моносульфатной, а также к перекристаллизации гидросиликатов кальция в менее основные, что отрицательным образом сказывается на физико-механических свойствах материала.

Проведенные тонкие инструментальные исследования подтверждают вступление гипса в химические реакции с образованием гидросульфалюминатов кальция в ранние сроки твердения.

Содержание извести подбирается из расчета затрат на нейтрализацию фосфогипса, соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ и избытка для поддержания высокощелочной среды. Вступая во взаимодействие с H_3PO_4 , CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, H_2SiF_6 и HF , она образует с ними стабильные соединения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSiF_6 , CaF_2 . Результаты химического анализа образцов доказывают, что водорастворимые фосфаты и фториды переходят в нерастворимые и не улетучиваются при термообработке. Такой метод нейтрализации не требует дополнительных технологических переделов и экологически эффективен.

Отличительной особенностью гипсоцементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ) и композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) от ФГК является то, что концентрация извести у первых умышленно снижается для создания условий, препятствующих образованию трехсульфатной формы гидросульфалюминатов кальция и способствующих разложению уже полученного. В ФГК, напротив, добиваются кристаллизации максимального количества трехсульфатной формы гидросульфалюминатов кальция на раннем этапе твердения и сохранения условий для ее стабильного существования во времени.

При оптимальном составе предложенного вяжущего возможно получение бетона с прочностью до 7,5 МПа через 28 сут твердения в нормальных условиях. Применение же тепловой обработки позволяет получать бетонный камень с прочностью до 7,5 МПа к 3 сут и до 15 МПа к 28 сут твердения, и водостойкостью, определяемой коэффициентом размягчения равным $0,65 \pm 0,85$. Полученная плотная матрица может служить основой для создания ячеистых бетонов. Фосфогипсобетон на основе предлагаемой фосфогипсовой композиции можно широко использовать для изготовления стеновых камней для наружных и внутренних стен в индивидуальном сельском и в городском жилищном и гражданском строительстве.

В последние годы широкое развитие в строительстве приобретает монолитное домостроение. Гипсобетоны, несмотря на короткие сроки набора распалубочной прочности, не применяют, поскольку их кислая среда приводит к коррозии арматуры. Кроме того, гипс, как отмечалось ранее, материал не водостойкий (коэффициент размягчения $0,3-0,5$) и во влажных условиях склонен к повышенной деформации, что сопровождается значительным падением прочности.

Бетон на основе фосфогипсовой композиции характеризуется более высокой водостойкостью и щелочной средой, что не ограничивает применение арматуры. При надежной защите от воздействия грунтовых и атмосферных вод возможна длительная эксплуатация зданий из фосфогипсобетона.

Масштабное использование фосфогипсовых отходов в производстве строительных материалов позволит

коренным образом улучшить экологическую обстановку и состояние окружающей среды в регионах, загрязненных ими.

Положительных примеров утилизации отходов много. Остановимся на одном из них — вводе на последней стадии спекания *белитового цементного клинкера* пыли из последней секции электрофильтров вращающихся цементных печей. Пыль содержит анионно-катионный комплекс: от 0,8 до 8% ионов K^+ и от 0,25 до 2,5% SO_4^{2-} . Клинкер в этом случае получается низкоосновный ($\text{KH} = 0,7 \pm 0,8$), вместо обычного высокоосновного с $\text{KH} \approx 0,9$. Введение пыли не изменяет прочностных характеристик цементного белитового клинкера, но при этом сокращается расход топлива примерно на 10% и, что особенно важно, в 1,5 раза уменьшается выброс в атмосферу NO , а CO_2 — на 8% [10].

На сегодня имеется 12-летний опыт использования белитового цемента в строительстве. За построенными зданиями ведется наблюдение. Исследования белитового цемента проводятся в МГСУ, ОАО «Ницемент» и в Белгородском государственном технологическом университете [11].

Заслуживает пристального изучения и внедрения в производство *известковый портландцемент*, разработанный в МГСУ. Это эффективный цемент, позволяющий отказаться от обычной тепловлажностной обработки бетонных и железобетонных изделий. Изготавливать его можно как на цементных заводах, так и на заводах ЖБИ путем совместного измельчения обычного портландцемента, извести и добавок, регулирующих гидратационный процесс негашеной молотой извести. Этот цемент испытан на одном из ведущих заводов ДСК-1 г. Москвы, на Ростовском заводе ЖБИ, где получил высокую оценку.

В условиях постоянно возрастающего топливно-энергетического кризиса в нашей стране становится актуальным снижение топливемкости строительных материалов. Одним из реальных и доступных приемов решения этой сложной задачи является широкое использование при получении вяжущих пока еще считающихся бросовым сырьем зол ТЭС и отходов углеобогащательных предприятий.

В результате совместных усилий ученых МГСУ и Луганского СХИ разработан способ получения дешевого, но эффективного *известково-пуццоланового вяжущего*, заслуживающего пристального внимания.

Известково-зольное вяжущее без учета допускаемой добавки гипса можно рассматривать как двухкомпонентную систему, состоящую из извести и активной гидравлической добавки. Процесс твердения обусловлен взаимодействием аморфизированного глинистого вещества золы (отхода углеобогащательных предприятий) с гидроксидом кальция и отчасти гидратации незначительного количества белита, образующегося при обжиге известняка с золой ТЭС или отходов углеобогащения.

Гидравлическое вяжущее, полученное разработанным способом, имеет прочность от 5 до 10 МПа; прочность на сжатие в растворе состава вяжущее : песок = 1 : 3 достигает 10—18 МПа после тепловлажностной обработки (ТВО) при 95 °С и до 35 МПа после автоклавной обработки при 175 °С и давлении 0,8 МПа.

Прочность мелкозернистого бетона на этом вяжущем после ТВО интенсивно нарастает и к 1 году дос-

тигает 180—190% от первоначальной при хранении на воздухе и 120—130% при хранении в воде. Выявлена высокая сульфатостойкость песчаных бетонов.

В последнее десятилетие XX века активно проводились работы по созданию дешевых вяжущих с использованием многотоннажных промышленных отходов, таких как шлак или кек металлургических предприятий, ведущих травление стали в серной кислоте. В основу переработки этих отходов положена нейтрализация их известковым молоком и окисление кислородом воздуха двухвалентного железа в трехвалентное путем аэрации нейтрализованной смеси с получением гидросульфосолеферритного вяжущего [12].

Все компоненты шлама и кека термодинамически активны в щелочной среде с преобразованием при обычной температуре в железосодержащие кальциевые гидраты.

Песчаные бетоны на его основе по своим эксплуатационным свойствам соответствуют известковым и известково-цементным бетонам и уже применены при строительстве грунтобетонных оснований автомобильных дорог.

Получение высокоэффективных вяжущих веществ нового поколения сегодня сопровождается использованием сложных, с химической и минеральной точки зрения, составов компонентов с целью получения высококачественных бетонов разного функционального назначения с улучшенными, а иногда и с принципиально новыми свойствами и определенной заранее заданной структурой [13—16]. В основу создания таких вяжущих положен принцип целенаправленного управления технологией на всех ее этапах: использование активных компонентов, разработка оптимальных составов, применение химических модификаторов, использование механохимической активации компонентов и некоторых других приемов.

По такому принципу было получено *вяжущее низкой водопотребности* (ВНВ) с повышенным содержанием суперпластификатора С-3 при использовании обычного портландцемента и активных наполнителей (золы, песка и др.).

Структура и свойства многокомпонентных вяжущих предопределяются выбором необходимых исходных материалов, а также их соотношением, дисперсностью и активностью. Дисперсность частиц вяжущего может в определенных условиях сыграть и негативную роль, вот почему каждый раз необходимо учитывать тонкость помола вяжущего. В настоящее время успешно применяются различные ПАВ, исключают слипание (флокуляцию) тонких частиц вяжущего.

Использование дополнительного измельчения традиционного портландцемента позволило получить целую серию так называемых *тонкомолотых цементов* (ТМЦ).

Тенденция научных разработок в области вяжущих веществ должна развиваться и, к нашему удовлетворению, развивается в направлении получения новых высокоэффективных вяжущих. К этому имеются все предпосылки: научные школы, огромный опыт научных разработок как в химии, физико-химии, так и в области промышленных достижений.

Однако вызывает сожаление и беспокойство, что сегодня ведущие российские строительные фирмы не проявляют должной заинтересованности в разработке

и применении перспективных вяжущих веществ. Отсутствие в нашей стране крупнотоннажного выпуска высокоэффективных вяжущих сдерживает технический прогресс в строительстве.

Имеющиеся теоретические разработки могли бы послужить прекрасной научной базой дальнейшего развития отечественной строительной индустрии и строительства в целом. Сейчас, как никогда прежде, ощущается острая необходимость в государственной координации и целенаправленном финансировании научных и практических разработок в области создания новых «прорывных», малоэнергоемких, мало- и безотходных, экологически безопасных, конкурентно способных на отечественном и зарубежном рынках, высокоэффективных технологий вяжущих веществ.

Настоящий обзор не претендует на обобщающий характер, он лишь кратко знакомит с основными направлениями и достижениями перспективных неорганических вяжущих, с их свойствами и принципами их технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: Учеб. для вузов. 4-е изд. М.: Стройиздат, 1986, 464 с.
2. Чистов Ю.Д. В сб.: Проблемы и пути создания композиционных материалов из отходов промышленности. Под ред. С.И. Павленко. Новокузнецк: СибГИУ, 1999, с. 35—39.
3. Вернадский В.И. Избранные труды по истории науки. М.: Наука, 1981, 457 с.
4. Волженский А.В., Чистов Ю.Д., Карпова Т.А. Тр. V Нац. конф. по механике и технологии композиционных материалов. Варна, 29 сент.—1 окт. 1988. София, 1988, с. 580—582.
5. Бетоны с дисперсными минеральными добавками. Сб. тр. под ред. С.А. Высоцкого. М.: НИИЖБ, 1992, 149 с.
6. Чистов Ю.Д., Карпова Т.А. Строит. мат., оборудование, технологии XXI века, 1999, № 7—8, с. 16.
7. Чистов Ю.Д., Карпова Т.А. В сб.: Проблемы и пути создания композиционных материалов из отходов промышленности. Под ред. С.И. Павленко. Новокузнецк: СибГИУ, 1999, с. 40—45.
8. Тарасов А.С., Чистов Ю.Д. Мат. VI традиционной (Первой международной) научно-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и докторантов. Москва, МГСУ. 21—22 мая 2003. Кн. 2. М.: Изд. МГСУ, 2003, с. 219—221.
9. Чистов Ю.Д., Тарасов А.С., Йост В.Н. Строит. мат., оборудование, технологии XXI века, 2003, № 2, с. 16—17.
10. Барбанятра В.Д., Головизнина Т.Е. Вест. БелГТАСМ, 2003, № 3, с. 8—12.
11. Юдович Б.Э., Зубехин С.А., Бахирев М.В. и др. I Всерос. конф. по проблемам бетона и железобетона. Бетон на рубеже третьего тысячелетия, 9—14 сент. 2001 г. Секционные доклады. 3 книга. М.: Изд. НИИЖБ, 2001, с. 681—683.
12. Коломиец Р.А. Дисс. ... канд. техн. наук. Белгород, 2001.
13. Лугинина И.Г. Избранные труды. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002, 302 с.
14. Лесовик В.С., Погорелов С.А., Строчкова В.В. Гипсовые вяжущие материалы и изделия. Учеб. пособие, Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000, 224 с.
15. Хрулев В.М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства: Учеб. пособие, Уфа: ТАУ, 2001, 168 с.
16. Волженский А.В., Чистов Ю.Д., Карпова Т.А. и др. Бетон и железобетон, 1992, № 7, с. 2—4.