

Оригинальная статья

УДК 502/504: 627.8:658.5

DOI: 10.26897/1997-6011-2021-1-41-46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛА КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ БЕСЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ВОДОХОЗЯЙСТВЕННОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

ЖАРНИЦКИЙ ВАЛЕРИЙ ЯКОВЛЕВИЧ[✉], д-р техн. наук, профессор
zharnitskiy@mail.ru

КОРНИЕНКО ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ, заведующий лабораторией
kornienko.p.a@mail.ru

СМИРНОВ АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ, канд. техн. наук, доцент
sxodnyasmirnov@mail.ru

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева; 127434, Москва, Тимирязевская ул., 49, Россия

В процессе эксплуатации конструкций (изделий, сплавов кремния) в результате естественной карбонизации происходит частичное разложение гидросиликатов кальция с образованием вторичного кальцита и геля поликремневой кислоты. Основа кремнекислородных анионов низкомолекулярной растворимости характеризует степень полимеризации кремнесодержащей части для образцов из конструкций 2-годичной эксплуатации. Это позволяет сделать заключение о продолжающихся химических реакциях между кремнеземистой составляющей вулканической породы и свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что приводит к увеличению объема гелевидной составляющей и, как следствие, к упрочнению керамзитобетона. Результаты исследований свидетельствуют о том, что образование на поверхности керамзитового заполнителя упрочненного контактного слоя в результате химического взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и сульфат-иона со стеклофазой заполнителя, а также взаимное перекрытие полей контактных слоев, ввиду их развитости и относительно низкого расхода вяжущего материала, предполагают создание керамзитобетонных конструкций с высокими эксплуатационными показателями.

Ключевые слова: облицовка каналов, водохозяйственные объекты, водонепроницаемость, автоклавные бетоны, вулканическая порода, керамзитобетон, ферросилиция, бесцементные вяжущие

Формат цитирования: Жарницкий В.Я., Корниенко П.А., Смирнов А.П. Экспериментально-теоретическое обоснование состава материала конструкций на основе бесцементных вяжущих композиций для водохозяйственного строительства // Природообустройство. – 2022. – № 1. – С. 41-46. DOI: 10.26897/1997-6011-2022-1-41-46.

© Жарницкий В.Я., Корниенко П.А., Смирнов А.П., 2022

Original article

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL SUBSTANTIATION OF THE COMPOSITION OF THE MATERIAL OF STRUCTURES ON THE BASIS OF CEMENTLESS BINDER COMPOSITIONS FOR WATER MANAGEMENT CONSTRUCTION

ZHARNITSKIY VALERIY YAKOVLEVICH[✉], doctor of technical sciences, professor
zharnitskiy@mail.ru

KORNIENKO PAVEL ALEKSANDROVICH, head of the laboratory
kornienko.p.a@mail.ru

SMIRNOV ALEKSANDR PETROVICH, candidate of technical sciences, associate professor
sxodnyasmirnov@mail.ru

Russian state agrarian university – MAA named after C.A. Timiryazev; 127434, Moscow, Timiryazevskaya, 49. Russia

The process of operation of structures (products, silicon alloys,) as a result of natural carbonation, partial decomposition of calcium hydrosilicates occurs with the formation of secondary calcite and polysilic

acid gel. The basis of silicon-oxygen anions of low molecular solubility, characterizes the degree of polymerization of the silicon-containing part: for samples from structures of a 2-year operation. This allows us to conclude about the ongoing chemical reactions between the silica component of the volcanic rock and the free Ca (OH)₂, which leads to an increase in the volume of the gel-like component and, as a result, the hardening of expanded clay concrete. The research results indicate that the formation of a hardened contact layer on the surface of the expanded clay aggregate as a result of the chemical interaction of Ca (OH)₂ and sulfate ion with the glass phase of the filler, as well as the mutual overlap of the fields of the contact layers, due to their development and relatively low consumption of the binder material, presupposes the creation of expanded clay concrete structures with high performance.

Keywords: canal lining, water management objects, water resistance, autoclaved concrete, volcanic rock, expanded-clay concrete, ferrosilicon, cement-free binders

Format of citation: Zharnitskiy V.Ya., Kornienko P.A., Smirnov A.P. *Experimental and theoretical substantiation of the composition of the material structures on the basis of cementless binder compositions for water management constructions // Prirodoobustrojstvo. – 2022. – № 1. – S. 41-46. DOI: 10.26897/1997-6011-2022-1-41-46.*

Введение. Большое количество работ в практике производства строительных материалов посвящено использованию отходов производства сплавов кремния – в частности, ферросилиция [1-4], объем отходов которых по разным оценкам [2, 4, 5] составляет до 1000000 т в год. Отмечается высокая эффективность использования отходов ферросилиция в качестве добавки для повышения строительно-эксплуатационных показателей (прочности, коррозионной стойкости, водонепроницаемости, морозостойкости) цементных и автоклавных бетонов плотной и ячеистой структуры. Установлено [4, 5], что высокая химическая активность этих отходов, в частности, степень связывания СаО в течение 2,5 ч при $t = 90$ и 55°C составила 68...95 и 25...55%, предопределяя возможность получения на их основе бесцементных известь содержащих вяжущих, твердеющих в условиях пропаривания. Однако как при незначительных объемах отходов, так и при снижении крупнотоннажного характера строительного производства, эффективность использования их для получения бесцементных вяжущих и строительных материалов полностью теряется. Поэтому заслуживают внимания вулканические породы кислого и основного состава, которые обладают высокой химической активностью, а промышленные запасы исчисляются миллионами тонн [2-5]. Однако все исследования, как правило, носили поисковый характер, и практически отсутствуют систематические исследования по составу вяжущих композиций и использованию их при получении неавтоклавных строительных материалов.

Материалы и методы исследований.

Известно, что качество силикатных материалов, и прежде всего их прочностные показатели, зависит от объема, фазового и морфологического состава синтезируемых новообразований,

обеспечивающих омоноличивание непрореагировавших частиц кремнезелистой составляющей исходной сырьевой шихты. При этом интенсивность процессов структурообразования лимитируется растворимостью кремнеземистого компонента, которая определяет интенсивность процессов зародышеобразования и роста кристаллов новой фазы.

Исследования показывают возможность значительного повышения химической активности и растворимости кремнеземистого компонента в силикатных композициях гидротермального омоноличивания за счет использования добавок тонко диспергированного песка, тонкомолотых природных и техногенных стекол, отходов с высокодисперсной кремнеземистой составляющей и др.

Для случая кристаллизации из жидкой фазы А.Н. Колмогоровым [4-7] на основе методов теории вероятности предложена эмпирическая зависимость, которая с достаточной степенью точности может быть приложена к системе СаО – О₂ – Н₂О для определения объема новообразований, возникающих в теле силикатного бетона за определенный период гидротермальной обработки:

$$V_{\text{T}} = V_0 \left(1 - e^{-\frac{nc^3\tau^4}{3}} \right), \quad (1)$$

где V_{T} – объем новообразования, закристаллизовавшийся за определенный период, см³; V_0 – первоначальный объем (межзерновая пустотность), см³; n – вероятность возникновения центров кристаллизации (зародышей новой фазы) в 1 см³ объема за время 1 сек., см³·сек.⁻¹; τ – продолжительность процесса кристаллизации, сек.; c – линейная скорость роста кристаллов, см/сек.

Из выражения (1) следует, что объем синтезируемых новообразований при заданном времени обработки определяется вероятностью возникновения зародышей новой

фазы и линейной скоростью роста кристаллов новообразований.

Для определения вероятности зародышеобразования В.Б. Ратинов предложил зависимость

$$n = K \sqrt{\frac{C_a \cdot C_k}{C_o}}, \quad (2)$$

где C_a и C_k – соответственно концентрации в поровой жидкости анионов и катионов; C_o – растворимость зародышей новой фазы.

Более известна другая обобщенная зависимость определения вероятности зародышеобразования [4, 5]:

$$n = e^{-\frac{E_{KP}}{RT}}, \quad (3)$$

где E_{KP} – минимальная энергия, необходимая для возникновения зародыша новой фазы

$$E_{KP} = \frac{16i \sigma^3 \Omega^2}{3(RT \cdot \lg S)^2}. \quad (4)$$

Здесь σ – удельная поверхностная энергия на границе раздела фаз, эрг/см²; Ω – молекулярный объем; T – температура обработки, °C; $\lg S$ – степень перенасыщения.

Из приведенных зависимостей следует, что вероятность возникновения зародышей новой фазы определяется концентрацией анионов и катионов реагирующих веществ в единице объема, температурой реакции, термодинамическими характеристиками зародыша новой фазы и растворимостью зародыша критических размеров.

Процесс зародышеобразования из формулы (4) значительно интенсифицируется при наличии границ раздела фаз, так как уменьшается разность межфазовой энергии. В этом случае потенциальный энергетический барьер, который необходимо преодолеть, значительно уменьшается, и тем значительно, чем больше таких границ и чем ближе они по своим

кристаллографическим параметрам к материалу возникающих фаз.

Другим направлением интенсификации процессов структурообразования является повышение в растворе концентрации силикат-иона. Достигается это применением кремнеземистого компонента высокой химической активности – в частности, высококремнеземистых вулканических или техногенных стекол.

Определение химической активности подразумевает оценку энергетического состояния материала, характеризуемого величиной избыточной поверхностной и внутренней энергии.

Результаты исследований. Принимая во внимание тетраэдрическое расположение атома кислорода в ионах $S_iO_4^{-4}$ и $S_iO_4^{-2}$, близкое значение ионных радиусов кремния (I, IA) и серы (I, OA) и возможность изоморфного замещения в теле тетраэдров $S_iO_4^{-4}$ и $S_iO_4^{-2}$ без изменения его микроструктуры [4-7], провели исследования, в результате которых установлено, что расход сульфата кальция должен назначаться с учетом дисперсности вулканической породы, расхода извести и температуры тепловлажностной обработки [4, 5].

Содержание полуводного гипса определяется по формуле:

$$G = 0,067C + G_o \quad (5)$$

или в пересчете на серный ангидрид:

$$SO_3 = 0,027C + S_o, \quad (6)$$

где G – расход гипсового вяжущего, % по массе; SO_3 – расход гипсового вяжущего в пересчете на серный ангидрид, % по массе; 0,067 – соотношение, характеризующее оптимальное количество полуводного гипса, %, приходящегося на 1% активного CaO; 0,027 – соотношение, характеризующее оптимальное количество серного ангидрида, %, приходящегося на 1% CaO; G_o и S_o – соответственно количество полуводного гипса или серного ангидрида, обеспечивающего максимальную степень гидролитической деструкции стекла перлитовой породы при заданной температуре и дисперсности последнего (табл. 1).

Таблица 1

Значения G_o и S_o

Table 1

Values of G_o and S_o

Дисперсность перлита, см ² /г Dispersity of perlite, cm ² /g	Значения G_o и S_o при температуре обработки, °C Values of G_o and S_o at the temperature of treatment, °C					
	80		90		100	
	G_o	S_o	G_o	S_o	G_o	S_o
1000	4,7	1,9	4,4	1,8	4,0	1,6
3000	5,4	2,2	5,0	2,0	4,7	1,9
5000	6,0	2,4	5,6	2,3	5,3	2,2

Для всех исследованных вулканических пород оптимальными с точки зрения достижения максимальной прочности оказались следующие технологические параметры:

- содержание извести в пересчете на активный CaO, %, – 20...25;
- содержание полуводного гипса – модификации, %, – 5,5...6,2;
- температура тепловлажностной обработки, °С, – 95...100;
- продолжительность изотермической выдержки при указанной температуре, ч, – 8...10.

Искусственный силикатный камень, полученный на основе вышеуказанных вулканических пород и параметров, имел прочность после пропаривания 30...35МПа,

а после высушивания до постоянной массы – до 45 МПа.

С использованием установленных аналитических зависимостей получены рациональные составы вяжущих композиций на основе вулканических пеплов (табл. 2).

Применительно к указанным составам пепло-известково-гипсовых вяжущих (ПИГВ) изучено изменение прочностных показателей в зависимости от количества воды затворения (B/V -фактора). Установлено, что максимальные значения прочности при сжатии и изгибе достигаются при $B/V = 0,32...0,34$. Повышение или понижение B/V -отношения приводят к снижению прочностных показателей, особенно значений при изгибе.

Таблица 2

Рациональные составы вяжущих композиций на основе вулканического пепла

Table 2

Rational compositions of binder compositions based on volcanic ash

№ состава № of composition	Состав вяжущего, % по массе Composition of binder, % by weights			Удельная поверхность вулканического пепла, см ² /г Specific surface of volcanic ash, cm ² /g	Сроки схватывания, мин. Terms of cementation, min.		Нормальная густота, % Normal density, %	Активность после пропаривания при 95°С, МПа Activity after steaming at 95°С, MPa
	Известь негашенная (no CaO) Calcium lime	Гипс полуводный/двуводн Gypsum semi-water / two-water	Вулканический пепел Volcanic ash		Начало Beginning	Конец End		
1	14	5,2/5,6	Остальное The remaining	2800-3000	30-35	45-50	27	25
2	16	5,6/5,8	- -	3500-4000	28-30	45-50	28	30
3	18	5,8/6,2	- -	4500	25-30	40-45	30	35

С учетом полученных данных расчетно-экспериментальным путем подобран рациональный состав керамзитобетона на основе ПИГВ, кг/м³ бетона:

- керамзитовый гравий насыпной плотностью.....450...500 кг/м³
- ПИГВ.....260
- песок мелкий500

В качестве мелкого заполнителя также был опробован вулканический пепел естественной дисперсности.

Определена экспериментально величина оптимального B/V -отношения для керамзитобетонной смеси указанного состава подвижностью 2 см, которая составила 0,5...0,52.

С учетом относительно высокого водопоглощения керамзитового гравия (13,8% по массе) сделано предположение о том, что достигаемые на основе ПИГВ высокие прочностные показатели керамзитобетона (табл. 2) обусловлены эффектом «обоймь» (по И.А. Иванову) – создания на поверхности керамзитового заполнителя упрочненного

контактного слоя. Для проверки этого предположения было установлено истинное значение B/V -отношения в контактном слое, толщина которого, по данным электронно-микроскопического анализа, составила в среднем 80...100 мкм.

Содержание вяжущего в контактном слое 1 м³ бетона (C) устанавливалось из выражения

$$\bar{N} = S \cdot \delta \cdot \rho_{\text{см}}, \quad (7)$$

где δ – средняя толщина контактного слоя, мкм; S – суммарная поверхность керамзитового заполнителя, равная 800...1000 м²/м³[4, 5]; $\rho_{\text{см}}$ – плотность растворной части керамзитобетона – 1200...1300 кг/м³.

Водопоглощение керамзитового заполнителя путем отсоса влаги из растворной смеси контактного слоя установлено экспериментально и составило в среднем 3,5%, или 15,7 л.

С учетом представленных данных установлено истинное значение B/V -отношения контактного слоя, которое составило 0,34...0,36, то есть лежит в области, близкой к оптимальной, с точки зрения прочностных показателей.

Для дополнительной проверки этого положения керамзитовый заполнитель выдерживался в воде в течение 7 мин. Водонасыщение его при этом составило 9,2%. После этого из него были изготовлены керамзитобетонные образцы, которые после тепловлажностной обработки имели прочность на сжатие 11,5 МПа, а через 28 сут. – 12,1 МПа. Однако, несмотря на возможность повышения прочностных показателей керамзитобетона, этот способ приготовления бетонной смеси не является приемлемым, так как приводит к повышению влажности изделий и продолжительности их просушивания до равновесной.

Это в целом отрицательно сказывается на теплотехнических показателях ограждающих конструкций.

Формирование на поверхности керамзитового заполнителя упрочненного контактного слоя, который не обладает повышенной адгезией в результате химического взаимодействия $Ca(OH)_2$ и сульфат-иона со стеклофазой заполнителя, а также взаимное перекрытие полей контактных слоев, ввиду их развитости и относительно низкого расхода вяжущего, способствуют получению керамзитобетонных изделий с высокими строительно-эксплуатационными показателями (табл. 3).

Таблица 3

Строительно-эксплуатационные показатели керамзитобетонных изделий

Table 3

Construction and operational indicators of ceramsite concrete products

Вид вяжущего <i>Type of binder</i>	Вид мелкого заполнителя <i>Type of filler</i>	Проектная марка <i>Design grade</i>	Расход вяжущего, кг/м ³ <i>Consumption of binder, kg / m³</i>	Средняя плотность изделия, кг/м ³ <i>Average density of the product, kg / m³</i>	Влажность после теплообработки, % <i>Humidity after heat treatment, %</i>	Предел прочности на сжатие, МПа <i>Compressive strength, Mpa</i>	Модуль упругости, МПа <i>Modulus of elasticity, MPa</i>	Морозостойкость, циклы <i>Frost resistance, cycles</i>
Цемент <i>Cement M-400</i>	Песок <i>Sand</i>	100	250	1300	12	7,5	1418	> 50
ПИГВ	- -	100	260	1320	11,5	9,8	1438	- -
ПИГВ	Вулканический пепел <i>Volcanic ash</i>	100	260	1250	13	10,4	1516	- -

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в процессе эксплуатации конструкций (изделий), в результате естественной карбонизации, происходит частичное разложение гидросиликатов кальция с образованием вторичного кальцита и геля поликремневой кислоты. Основность кремнекислородных анионов низкомолекулярной растворимости характеризует степень полимеризации кремнесодержащей части: для образцов из конструкций 2-годовой эксплуатации, например, она значительно выше, чем в конструкциях полугодовой эксплуатации. Это позволяет сделать заключение о продолжающихся химических реакциях между кремнеземистой составляющей вулканической породы и свободной $Ca(OH)_2$, что приводит к увеличению объема гелевидной составляющей

CSH [3-5,7-9] и, как следствие, к упрочнению керамзитобетона. В частности, прочность кернов, отобранных из конструкций 2-годовой эксплуатации, в среднем на 15% выше, чем у конструкций полугодовой эксплуатации.

Выводы

Результаты исследований свидетельствуют о том, что образование на поверхности керамзитового заполнителя упрочненного контактного слоя в результате химического взаимодействия $Ca(OH)_2$ и сульфат-иона со стеклофазой заполнителя, а также взаимное перекрытие полей контактных слоев, ввиду их развитости и относительно низкого расхода вяжущего материала, предполагают создание керамзитобетонных конструкций с высокими эксплуатационными показателями.

Библиографический список

1. Комиссаренко, Борис Семенович. Керамзитобетон для эффективных ограждающих конструкций: Дис. ...д-ра техн. наук: 05.23.05 –

Zharnitskiy V.Ya., Kornienko P.A., Smirnov A.P.

Experimental and theoretical substantiation of the composition of the material structures on the basis of cementless binder compositions for water management constructions

References

1. Komissarenko, Boris Semenovich. Keramzitobeton dly effektivnyh ograzhdayushchih konstruksij: dissertatsiya na soiskanie uchenoj

Строительные материалы и изделия. – Самара, 2000. – 317 с.

2. Интенсификация структурообразования бетонов автоклавного твердения / И.В. Удачкин Ю.Д. Кациевский, П.И. Захарченко и др. // Строительные материалы. – 1984. – № 1.

3. **Грозав В.И.** Строительные материалы из технологических отходов // Сельскохозяйственное строительство. – 1986. – № 2.

4. **Жуков В.Д., Гаврилина Н.А., Никитин И.А.** Разработка рецептов и режимов тепловой обработки теплоизоляционных плитных изделий из перлита // Сборник трудов. № 25. – М.: РосНИИНС, 1962.

5. **Власов В.В.** Безавтоклавные изделия на перлито-известково-гипсовом вяжущем: Дис. ... канд. техн. наук. – М., 1983.

6. **Виноградов Б.Н.** Взаимодействие вспученного перлита с вяжущими веществами при твердении легких бетонов // Строительные материалы. – 1967. – № 7.

7. **Корниенко П.А., Прозоровский А.Г., Сабодаш П.Ф.** Об учете массовых сил в расчетах плоско-параллельного слоя бетонной смеси на наклонном грунтовом массиве // Материалы научно-технической конференции. – М.: МГУП, 2000. – С. 93-94.

8. **Борделяну Г.В.** Экспериментально-статистические исследования деформаций ползучести заводского бетона с построением математических моделей второго порядка для их влияния прогнозирования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Кишинев, 1974. – 23 с.

9. Ограждающие конструкции на основе каркасного керамзитобетона для производственных зданий. Структурообразование, технология, расчет и конструирование / Ю.М. Баженов, В.Т. Ерофеев, Е.А. Митина и др. – М.: Изд-во АСВ, 2005. – 200 с.

Критерии авторства

Жарницкий В.Я., Корниенко П.А., Смирнов А.П. выполнили теоретические исследования, на основании которых провели обобщение и написали рукопись. Жарницкий В.Я., Корниенко П.А., Смирнов А.П. имеют на статью авторское право и несут ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов

Статья поступила в редакцию: 25.12.2021 г.

Одобрена после рецензирования 21.01.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

stepeni doktora tehnichekikh nauk: Building materials and products. (05.23.05). – Samara: 2000. – 317 s.

2. Intensifikatsiya strukturoobrazovaniya betonov avtoklavnogo tverdeniya / Udachkin I.V., Katievsky YU. D., Zakharchenko P.I. i dr. // Stroitelnye materialy. – 1984. – № 1.

3. **Grozav V.I.** Stroitelnye materialy. Iz tehnologicheskikh othodov // Selskohozyajstvennoe stroitelstvo. – 1986. – № 2.

4. **Zhukov V.D., Gavrilina N.A., Nikitin I.A.** Razrabotka retseptur i rezhimov teplovoj obrabotki teploizolyatsionnykh plitnykh izdelij iz perlita. Sb. trudov № 25, RosNIINS. – M.: RosNIINS, 1962.

5. **Vlasov V.V.** Bezavtoklavnye izdeliya na perlito-izvestkovo-gipsovom vyazhushchem. Dissertatsiya na soiskanie uchenoj stepeni k.t.n. – M.: 1983.

6. **Vinogradov B.N.** Vzaimodejstvie vspuchennogo perlite s vyazhushchimi veshchestvami pri tverdenii legkih betonov // Stroitelnye materialy. – 1967. – № 7.

7. **Kornienko P.A., Prozorovskij A.G., Sabodash P.F.** Ob uchete massovykh sil v raschetah plosko – parallelnogo sloya betonnoj smesi na naklonnom gruntovom massive. Mat-ly nauchno-tehn. konf. – M.: MGUP, 2000. – S. 93-94.

8. **Bordelyanu G.V.** Experimentalno-statisticheskie issledovaniya deformatsj polzuchesti zavodskogo betona s postroeniem matematicheskikh modelij vtorigo poryadka dlya ih vliyaniya prognozirovaniya. Avtoreferat dis. na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tehniceskikh nauk. (05.23.01) / Kishinev. politehn. in-t im. S. Lazo. – Kishinev: 1974. – 23 s.

9. Ograzhdayushchie konstruksii na osnove karkasnogo keramzitobetona dlya proizvodstvennykh zdaniy. Strukturoobrazovanie, tehnologiya, raschet i konstruirovanie / Bazhenov Yu.M., Erofeev V.T., Mitina E.A. i dr. – M.: izd-vo ASV, 2005. – 200 s.

Criteria of authorship

Zharnitskiy V.Ya., Kornienko P.A., Smirnov A.P. carried out theoretical studies, on the basis of which they generalized and wrote the manuscript. Zharnitskiy V.Ya., Kornienko P.A., Smirnov A.P. have a copyright on the article and are responsible for plagiarism.

Conflict of interests

The authors state that there are no conflicts of interests

The article was submitted to the editorial office 25.12.2021

Approved after reviewing 21.01.2022

Accepted for publication 14.02.2022