DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-5-24-34

*Кожухова Н.И.**, кандидат технических наук, доцент,
Шураков И.М., аспирант,
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова, Россия,*
Титенко А.А., инженер,
НИУ «БелГУ», ООО «Инжиниринговый центр», Россия,
Алфимова Н.И., кандидат технических наук, доцент,
Жерновская И.В., старший преподаватель,
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова, Россия,*
Буковцова А.И., кандидат технических наук,
*Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова,
филиал Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС», Россия*
*Ответственный автор E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ С ЦИТРОГИПСОМ

Аннотация: в процессе твердения вяжущей системы в консолидированный конгломерат, эффективность формирования структурного каркаса и основные эксплуатационные характеристики конечного продукта в значительной степени зависят от термовлажностных условий среды, в которой происходит консолидация вяжущего или сырца. В рамках данного исследования изучены различные условия твердения вяжущих щелочной активации различного состава. На основании проведенного литературного анализа, в качестве условий твердения для экспериментальных щелочеактивированных систем были выбраны следующие: 1) – термическая сушка, которая осуществлялась сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 24 часов; 2) твердение в естественных лабораторных условиях, при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$, относительной влажности – $33 \pm 2\%$. В качестве щелочных активаторов использовались водные растворы щелочи NaOH и соли Na_2SiO_3 .

Результаты изучения изменения средней плотности показали, что при использовании щелочного активатора тепловая сушка способствует уплотнению затвердевшего композита (характерно для обоих видов щелочного компонента) на 5 и 7% для NaOH и Na_2SiO_3 , соответственно. Отсутствие щелочных активаторов в экспериментальных составах приводит к разуплотнению структуры после воздействия термической сушки и снижению средней плотности до 18%. Результаты исследований показали, что термическая сушка способствует повышению прочностных показателей экспериментальных образцов щелочеактивированного вяжущего с использованием Na_2SiO_3 до 110 % (от 1.9 до 4 МПа). Для остальных составов наблюдается существенное снижение прочности (более чем в 2 раза). Визуальный анализ экспериментальных образцов щелочеактивированных вяжущих показал, что экспериментальные составы, содержащие добавку цитрогипса, продемонстрировали явные признаки высолообразования в случае их твердения в естественных лабораторных условиях. В то же время для аналогичных составов из серии образцов, твердевших в условиях термической сушки наблюдается полное отсутствие этого явления.

Ключевые слова. щелочеактивированная система, шлак ОЭМК, цитрогипс, условия твердения, прочность на сжатие, средняя плотность, высолообразование

Введение

На протяжении более чем 50 последних лет изучение и разработка щелочно-активированных материалов, в частности, вяжущих и бетонов, является предметом непрерывно растущего интереса со стороны научного сообщества во всем мире [1–6]. На основании большого объема проведенных исследований в этом направлении, это может быть связано с высоким потенциалом применения этих систем в качестве достойных альтернатив портландцементным вяжущим. Согласно классическим представлениям, щелочно-активированные материалы (ЩАМ) принято понимать как природные или искусственные алюмосиликаты, активируемые растворами гидроксидов, силикатов или щелочных карбонатов. В результате синтеза ЩАМ, в качестве основного побочного продукта выделяется вода и в весьма незначительная доля диоксида углерода CO_2 . Поэтому, благодаря особенностям технологии получения ЩАМ, данные материалы во всем мире

принято считать экологичными или «зелеными». Их производство не только приводит к снижению выбросов парниковых газов (особенно CO₂), но и является более экономичным и экологически устойчивым, поскольку используемое сырье часто является побочным продуктом промышленного производства, т.е. имеет место утилизация крупномасштабных отходов [7-10].

Помимо экологических аспектов, связанных с технологией производства, ЩАМ зачастую характеризуются хорошими механическими свойствами, по некоторым параметрам могут выгодно конкурировать с портландцементом и композитами на его основе (например, имеют более высокие показатели долговечности) [11-13]. При этом важно учитывать различные рецептурные и технологические факторы, которые являются определяющими при синтезе высококачественного конечного продукта.

Среди наиболее распространенных видов техногенного алюмосиликатного сырья в системах щелочной активации является промышленный шлак (доменный гранулированный, электросталеплавильный, топливный) в различных областях применения [14-17].

Одним из вариантов щелочеактивированных материалов может быть щелочеактивированный шлак, синтезируемый в результате смешения доменного шлака, измельченного до состояния тонкодисперсного порошка с твердыми щелочными активаторами или водными растворами [18, 19].

Из самого названия «щелочеактивированная» система, нетрудно понять, что щелочная природа и дозировка существенно влияют на интенсивность и характер протекания химической реакции, а также формирование микроструктуры и таких свойств ЩАМ как, например, время схватывания и кинетика набора прочности [20-22].

Согласно литературным данным, наиболее эффективным активирующим агентом для ЩАМ считается силикат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$) или жидкое стекло, с точки зрения формирования прочностных характеристик и показателей долговечности [23]. Однако, при работе с силикатом натрия возникает не менее важная проблема: стремительные сроки схватывания (конец схватывания варьируется около 30-минутного периода) вяжущей системы. Это вызывает сложности и ограничения в условиях практического применения получаемых ЩАМ, поскольку возможность контроля процесса схватывания и твердения, а также кинетики изменения прочности чрезвычайно необходима на стадии транспортировки и поведения основных строительных работ [24, 25].

Карбонат натрия (Na_2CO_3) также рассматривается рядом ученых-исследователей использовать в качестве потенциального щелочного активатора, однако, из-за низкой скорости протекания химических реакций, получаемые продукты имеют гораздо более низкие показатели компрессионной прочности на ранних сроках твердения [26, 27].

Немаловажным аспектом синтеза щелочеактивированного вяжущего, как и любой вяжущей системы являются температурно-влажностные условия его твердения.

Известно, что щелочная активация шлака может приводить к одновременному протеканию деполимеризации и поликонденсации в обоих случаях твердения: при комнатной температуре и в условиях высоких температур [28-30].

Авторами К.Т. Wang, P.N. Lemougna и др. [31], было установлено, что процесс консолидации щелочеактивированной системы в условиях низких температур может инициировать процессы деполимеризации и тормозить реакцию поликонденсации и, как следствие, нарушить формирование полноценной структуры конечного композита.

Как правило, на процесс твердения и структурообразования ЩАМ на основе шлака влияют такие технологические параметры как температура, щелочность, источники ионов Ca^{2+} и т.д. [32, 33].

В литературе встречаются примеры, где в качестве компонентов, влияющих на процессы структурообразования и твердения в вяжущих системах щелочной активации, используются гипсосодержащие материалы типа фосфогипса и цитрогипса [34, 34].

Влияние температурно-влажностных условий более показательно в ЩАМ с использованием алюмосиликатов, богатых кальцием, таких как металлургический шлак.

На основании проведенного литературного анализа были выделены основные технологические параметры, в значительной степени влияющие на формирование структуры и свойств ЩАМ в процессе их получения (рис. 1).

Рис. 1. Виды технологических параметров, которые влияют на структуру и свойства щелочеактивированного композита в процессе его получения
Fig. 1. Types of technological parameters that affect the structure and properties of an alkali-activated composite at its preparation

Одним из главных критериев при оценке эффективности и расширения областей практического применения материалов щелочной активации является возможность наиболее полного протекания химического взаимодействия между составляющими компонентами и, как следствие, формирования у них качественной структуры, а также проявление консолидации в короткие сроки, в том числе, в условиях низкотемпературного или атермального синтеза.

Зачастую, в вяжущих системах щелочной активации для интенсификации процессов схватывания и твердения активно применяется тепловая обработка. В особенности это актуально для материалов, полученных на основе кислых алюмосиликатов типа геополимеры [36].

При для большинства шлакощелочных систем свойственно набирать прочность в естественных условиях.

С целью расширения представлений о влиянии рецептурных характеристик и термовлажностных условий на свойства систем щелочной активации, в рамках статьи была изучена серия шлакощелочных вяжущих на разных щелочных активаторах, содержащих добавку цитрогипса как дополнительного щелочного агента.

Методы и материалы

В качестве основного алюмосиликатного компонента в исследовании был использован шлак ОЭМК (г. Старый Оскол, Россия) фракции 0.2-0.5 мм. Предварительно перед использованием он был измельчен в лабораторной шаровой мельнице в течение 40 минут, до достижения им удельной поверхности 449 см²/г.

В качестве модифицирующей добавки-регулятора сроков схватывания и твердения щелочеактивированной системы использовался гипсосодержащий отход производства лимонной кислоты – цитрогипс. Химические составы используемых твердофазных компонентов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав шлака ОЭМК

Table 1

Chemical composition of OEMK slag

Компонент	Содержание оксидов (масс. %)													
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	SrO
Шлак ОЭМК	40.78	24.55	15.03	-	12.51	4.18	0.92	0.49	0.3	0.2	0.18	0.17	0.11	-
Цитрогипс	43.36	0.54	-	0.15	0.06	0.13	-	0.04	-	-	0.08	55.47	0.03	0.14

В качестве компонентов, активирующих шлак ОЭМК, были использованы следующие вещества: щелочь NaOH и соль Na₂SiO₃ (жидкое стекло), которые способны обеспечивать высокощелочную среду в вяжущей системе длительное время.

Твердение образцов методом термической сушки осуществлялось с использованием лабораторного сушильного шкафа FD-53 (Россия), с максимальной температурой нагрева до 250°C.

Испытания на определение показателей прочности на сжатие и средней плотности производились на образцах-кубах размером 2×2×2 см в возрасте 9 суток после формования.

Испытания на компрессионную прочность образцов-кубов производились с использованием пресса гидравлического ПГМ 100 (Россия).

Результаты и обсуждения

На стадии предварительных исследований, при изучении особенностей влияния добавки цитрогипса, и типов щелочных активаторов было выявлено, что преимущественно на всех образцах на момент их испытания наблюдаются продукты процессов выщелачивания в виде белых хлопьевидных карбонатов натрия.

Одной из причин наблюдаемого явления может быть неполное взаимодействие щелочного активатора и твердофазного компонента из-за неблагоприятных термальных условий.

В связи с этим в рамках данной работы было проведено исследование, направленное на изучения влияния температурного воздействия на прочностные характеристики, а также на процессы выщелачивания (высолообразования).

Для проведения эксперимента были использованы ранее подобранные наиболее оптимальные составы щелочеактивированных вяжущих, содержащих цитрогипс.

Было подготовлены две серии образцов, которые подвергались твердению при разных температурно-влажностных условиях.

1. *Термическая сушка (ТС).* Твердение образцов осуществлялось по следующему температурному режиму: твердение свежеприготовленных составов в сушильном шкафу при температуре 60 °C в течение 24 часов → расформовка и твердение образцов в нормальных лабораторных условиях до момента испытания (в возрасте 9 суток).

2. *Твердение в естественных лабораторных условиях(н.у.).* Твердение осуществлялось при температуре 23 ± 2°C, относительной влажности - 33 ± 2%.

Перед термической сушкой образцы выдерживались в естественных лабораторных условиях в течение 24 часов.

Испытания на прочность при сжатии и на среднюю плотность затвердевших образцов проводили в возрасте 9 суток.

Таблица 2

Составы и свойства экспериментальных щелочеактивированных вяжущих систем в зависимости от условий твердения

Table 2

Compositions and properties of experimental alkali-activated binding systems with different curing conditions

№ состава*	Компоненты, %					Характеристики			
	Шлак	Вода	Цитрогипс	Щелочь		Предел прочности при сжатии, МПа		Средняя плотность, кг/м ³	
				NaOH	Na ₂ SiO ₃	ТС	н.у.	ТС	н.у.
1	74	13.7	8.2	4.1	-	1.8	2.3	2.05	1.92
2	74	13.7	8.2	-	4.1	4	1.9	1.99	1.89
3	84.5	15.5	-	-	-	0.6	4.9	1.9	2.25
4	80.3	15.5	4.2	-	-	0.6	5.54	1.94	2.37

Полученные результаты прочности на сжатие и средней плотности в графическом виде представлены на рис. 2.

Рис. 2. Влияние условий твердения на физико-механические характеристики щелочеактивированных вяжущих систем: а) предела прочности при сжатии; б) средней плотности
Fig. 2. Influence of curing conditions on the physical and mechanical characteristics of alkali-activated binding systems: a) yield compressive strength; b) average density

Полученные результаты испытаний двух серий образцов, твердевших в разных условиях (н.у. и ТО), показали, что температурная обработка в виде термической сушки способствует повышению прочностных показателей экспериментальных образцов только на жидком стекле до 110% (от 1.9 до 4 МПа). Для остальных составов наблюдается снижение прочности более чем в 2 раза (рис. 1, а). В то же время, характер изменения показателей средней плотности свидетельствует о том, что при использовании щелочного активатора тепловая сушка способствует уплотнению затвердевшего композита (характерно для обоих видов щелочного компонента) на 5 и 7% для NaOH и Na_2SiO_3 , соответственно. В свою очередь, в системах, не содержащих щелочной активатор, наоборот, наблюдается разуплотнение структуры и снижение средней плотности. Причем, содержание добавки цитрогипса в большей степени разуплотняет структуру композита (снижение показателя плотности на 18%) при использовании термической сушки по сравнению с бездобавочным составом №3 (снижение показателя плотности на 15%).

Следует отметить, что наиболее высокие показатели компрессионной прочности и плотности характерны для состава №4, модифицированного цитрогипсом, но не активированного каким-либо щелочным компонентом.

Кроме оценки показателя прочности и плотности, был осуществлён визуальный анализ поверхности термически обработанных образцов по сравнению с аналогичными составами, твердевшими в естественных условиях (рис. 3).

Рис. 3. Внешний вид экспериментальных образцов вяжущих. Твердеющих в различных термо-влажностных условиях: а) при н.у.; б) при ТО

Fig. 3. The visual appearance of experimental binders. Hardening in various thermo-humidity conditions: а) at normal conditions; б) during maintenance

Визуальный анализ показал, что все экспериментальные составы, содержащие добавку цитрогипса, продемонстрировали явные признаки высолообразования в виде хлопьеобразного белого рыхлого слоя (составы № 1, 2, 4) в случае их твердения в естественных лабораторных условиях (н.у.). В то же время для аналогичных составов из серии образцов, твердевших в условиях термической сушки (ТО) составов, в которых наблюдалось активное высолообразование (рис. 2, б), на поверхности образцов при твердении в н.у., наблюдается полное отсутствие этого явления.

Выводы

Таким образом, следует предположить следующее:

– твердение экспериментальных щелочеактивированных систем на основе шлака ОЭМК (при использовании NaOH) наиболее эффективно протекает в условиях низких температур, в том числе, и при добавлении цитрогипса. В свою очередь, при использовании жидкого стекла Na_2SiO_3 в качестве активатора способствует более эффективному твердению и структурообразованию в условиях термической сушки ТС.

– термическая обработка в виде термической сушки благоприятно сказывается на процессах структурообразования только с использованием жидкого стекла в качестве активатора и благоприятно отражается для всех составов с точки зрения формирования "чистой" от высолов поверхности затвердевшей вяжущей системы.

Благодарность

Работа выполнена при административной поддержке: Научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в АПК», г. Белгород, проект «Создание комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов промышленных предприятий»; Программе развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова; в рамках Стипендии Президента РФ на 2021-2023 гг. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП на базе БГТУ им. В.Г. Шухова

Литература

1. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны, «Будівельник», Киев, 1978. 184 с.
2. Talling B., Krivenko P. Blast furnace slag-the ultimate binder // Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. 1996. P. 235 – 289.
3. Кожухова Н.И., Чижов Р.В., Жерновский И.В., Логанина В.И., Строкова В.В. Особенности структурообразования геополимерной вяжущей системы на основе перлита с использованием различных видов щелочного активатора // Строительные материалы. 2016. № 3. С. 61 – 64.
4. Krivenko P.V., Petropavlovskiy O., Rudenko I., Konstantynovskiy O.P. The influence of complex additive on strength and proper deformations of alkali-activated slag cements // Materials Science Forum. 2019. Vol. 968. P. 13 – 19.
5. Калинин А.М., Гуревич Б.И., Калинин Е.В., Тюкавкина В.В. Шлаки цветной металлургии Арктического региона: применение для получения высокоэффективных шлакощелочных вяжущих и бетонов // Материалы IX международной научно-практической конференции / Под общей ред. Р.В. Бадылевича, Л.О. Залкинд «Север и Арктика в новой парадигме мирового развития. Лузинские чтения», 2018. С. 129 – 130.
6. Shekhovtsova J., Kovtun M., Kearsley E.P. Temperature rise and initial shrinkage of alkali-activated fly ash cement pastes // Advances in Cement Research. 2016. Vol. 28 (1). P. 3 – 12.
7. Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z., Lutskin Y.S., Morozov V.P., Osin Y.N. Solidification of borate ion-exchange resins by alkali-activated slag cements // Revista Romana de Materiale. 2018. Vol. 48. № 2. P. 177 – 184.
8. Муртазаев С.А.Ю., Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р., Сайдумов М.С., Алиев С.А., Муртазаева Т.С.А. Способ получения бесклинкерного вяжущего щелочной активации // Патент на изобретение 2732904 С1, 24.09.2020. Заявка № 2020109809 от 05.03.2020.
9. Kozhukhova N.I., Lebedev M.S., Vasilenko M.I., Goncharova E.N. Ecology-toxicology study of low-calcium solid wastes from power plants // International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. Vol. 8. № 3. P. 15349 – 15360.
10. Явинский А.В., Чулкова И.Л. Переработка золошлаковых отходов для производства дорожных плит // Сборник материалов III Национальной научно-практической конференции «Образование. Транспорт. Инновации. Строительство». 2020. С. 631 – 636.
11. Gholampour V.D., Ho T. Ozbakkaloglu Ambient-cured geopolymer mortars prepared with waste-based sands: mechanical and durability-related properties and microstructure // Compos B Eng. 2019. Vol. 160. P. 519 – 534.
12. Shi C., Jiménez A.F., Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 750 – 763.
13. Zhang P., Zheng Y., Wang K., Zhang J. A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar // Compos B Eng. 2018. Vol. 152. P. 79 – 95.
14. Kozhukhova N., Kadyshev N., Cherevatova A., Voitovich E. Reasonability of application of slags from metallurgy industry in road construction // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2017. № 692. P. 776 – 782 https://doi.org/10.1007/978-3-319-70987-1_82
15. Кадышев Н.Д., Кожухова Н.И. Перспективы использования доменных гранулированных шлаков при производстве эффективных бесцементных вяжущих // Современные строительные материалы, технологии и конструкции: сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова». Грозный: Изд-во ГГНТУ, 2015. С. 139 – 143.

16. Фомина Е.В., Войтович Е.В., Фомин А.Е., Лебедев М.С., Кожухова Н.И. Оценка радиационного качества шлака ОЭМК для применения его в строительных композитах // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 6. С. 130 – 133.
17. Нахаев М.Р., Саламанова М.Ш., Исмаилова З.Х. Закономерности протекания процессов формирования структуры и прочности бесклинкерного вяжущего щелочной активации // Строительные материалы и изделия. 2020. Т. 3. № 1. С. 21 – 29 <https://doi.org/10.34031/2618-7183-2020-3-1-21-29>.
18. Рахимова Н.Р., Рахимов Р.З. Влияние содержания добавок термоактивированной глины на свойства и состав продуктов твердения композиционного шлакового вяжущего с низким содержанием щелочного активатора // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2021. № 2 (56). С. 50 – 59.
19. Bellmann F., Stark J. Activation of blast furnace slag by a new method // Cement and Concrete Research. 2009. Vol. 39. Issue 8. P. 644 – 650.
20. Tuyan M., Andiç-Çakır Ö., Ramyar K. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer // Compos B Eng. 2018. Vol. 135. P. 242 – 252.
21. El-Hassan H., Najif I. Effect of process parameters on the performance of fly ash/GGBS blended geopolymer composites J. Sustainable // Cem. Based Mater. 2018. Vol. 7. P. 122 – 140.
22. Li N., Farzadnia N., Shi C. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation // Cement and Concrete Research 2017. Vol. 100. P. 214 – 226.
23. Provis J.L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials // Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 78. P. 110 – 125.
24. Lee N.K., Lee H.K. Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature // Construction and Building Materials. 2013. Vol. 47. P. 1201 – 1209.
25. Chang J.J. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes // Cement and Concrete Research. 2003. Vol. 33. P. 1005 – 1011.
26. Haha M.B., Le Saout G., Winnefeld F., Lothenbach B. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags // Cement Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 301 – 310.
27. Fernández-Jiménez A., Puertas F. Setting of alkali-activated slag cement: influence of activator nature // Advances in Cement Research. 2001. Vol. 13. P. 115 – 121.
28. Gharzouni A., Joussein E., Samet B., Baklouti S., Pronier S., Sobrados I., Sanz J., Rossignol S. The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015. Vol. 73 (1). P. 250 – 259.
29. Li J., Chen Z., Shen J., Wang B., Fan L. The enhancement effect of pre-reduction using zero-valent iron on the solidification of chromite ore processing residue by blast furnace slag and calcium hydroxide // Chemosphere. 2015. Vol. 134. P. 159 – 165.
30. Salman M., Cizer Ö., Pontikes Y., Vandewalle L., Blanpain B., Van Balen K. Effect of curing temperatures on the alkali activation of crystalline continuous casting stainless steel slag // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 71. P. 308 – 316.
31. Wang K.T., Lemougna P.N., Tang Q., Li W., He Y., Cui X.M. Low temperature depolymerization and polycondensation of a slag-based inorganic polymer // Ceramic International. 2017. Vol. 43. P. 9067 – 9076.
32. Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L., van Deventer J.S. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation // Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38. P. 554 – 564.
33. Tan Z., De Schutter G., Ye G., Gao Y., Machiels L. Influence of particle size on the early hydration of slag particle activated by Ca(OH)₂ solution // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 52. P. 488 – 493.
34. Alfimova N.I., Pirieva S.Yu., Titenko A.A. Utilization of gypsum-bearing wastes in materials of the construction industry and other areas // Construction Materials and Products. 2021. Т. 4. № 1. С. 5 – 17. [doi:10.34031/2618-7183-2021-4-1-5-17](https://doi.org/10.34031/2618-7183-2021-4-1-5-17)
35. Alfimova N.I., Pirieva S.Yu., Elistratkin M.Yu., Nikulin I.S., Titenko A.A. Binders from gypsum-containing waste and products based on them // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Т. 945 (1). 012057. [doi:10.1088/1757-899X/945/1/012057](https://doi.org/10.1088/1757-899X/945/1/012057)
36. Kozhukhova N.I., Chizhov R.V., Zhernovsky I.V., Strokova V.V. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. type of alkali activating agent // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. Issue. 20. P. 12275 – 12281.

References

1. Gluhovskij V.D., Pahomov V.A. Shlakoshchelochnye cementy i betony, «Budivel'nik», Kiev, 1978. 184 p. (rus.)
2. Talling B., Krivenko P. Blast furnace slag-the ultimate binder. Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. 1996. P. 235 – 289.
3. Kozhuhova N.I., CHizhov R.V., ZHernovskij I.V., Loganina V.I., Strokova V.V. Osobennosti strukturoobrazovaniya geopolimernoj vyazhushchej sistemy na osnove perlita s ispol'zovaniem razlichnyh vidov shchelochnogo aktivatora. Stroitel'nye materialy. 2016. 3. P. 61 – 64. (rus.)
4. Krivenko P.V., Petropavlovskiy O., Rudenko I., Konstantynovskiy O.P. The influence of complex additive on strength and proper deformations of alkali-activated slag cements. Materials Science Forum. 2019. 968. P. 13 – 19.
5. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Tyukavkina V.V. Shlaki cvetnoj metallurgii Arkticheskogo regiona: primeneniye dlya polucheniya vysokoeffektivnyh shlakoshchelochnyh vyazhushchih i betonov. Materialy IX mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Pod obshchej red. R.V. Badylevicha, L.O. Zalkind «Sever i Arktika v novoy paradigme mirovogo razvitiya. Luzinskie chteniya», 2018. P. 129 – 130. (rus.)
6. Shekhovtsova J., Kovtun M., Kearsley E.P. Temperature rise and initial shrinkage of alkali-activated fly ash cement pastes. Advances in Cement Research. 2016. 28 (1). P. 3 – 12.
7. Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z., Lutskin Y.S., Morozov V.P., Osin Y.N. Solidification of borate ion-exchange resins by alkali-activated slag cements. Revista Romana de Materiale. 2018. 48 (2). P. 177 – 184.
8. Murtazaev S.A.YU., Salamanova M.SH., Nahaev M.R., Sajdumov M.S., Aliev S.A., Murtazaeva T.S.A. Sposob polucheniya besklinkernogo vyazhushchego shchelochnoj aktivacii. Patent na izobretenie 2732904 C1, 24.09.2020. Zayavka № 2020109809 ot 05.03.2020. (rus.)
9. Kozhukhova N.I., Lebedev M.S., Vasilenko M.I., Goncharova E.N. Ecology-toxicology study of low-calcium solid wastes from power plants. International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. 8 (3). P. 15349 – 15360.
10. YAvinskij A.V., CHulkova I.L. Pererabotka zoloshlakovyh othodov dlya proizvodstva dorozhnyh plit. Sbornik materialov III Nacional'noj nauchno-prakticheskoy konferencii «Obrazovanie. Transport. Innovacii. Stroitel'stvo». 2020. P. 631 – 636. (rus.)
11. Gholampour V.D., Ho T. Ozbakkaloglu Ambient-cured geopolymer mortars prepared with waste-based sands: mechanical and durability-related properties and microstructure. Compos B Eng. 2019. 160. P. 519 – 534.
12. Shi C., Jiménez A.F., Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research. 2011. 41. P. 750 – 763.
13. Zhang P., Zheng Y., Wang K., Zhang J. A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar. Compos B Eng. 2018. 152. P. 79 – 95.
14. Kozhukhova N., Kadyshchev N., Cherevatova A., Voitovich E. Reasonability of application of slags from metallurgy industry in road construction. Advances in Intelligent Systems and Computing. 2017. 692. P. 776 – 782 https://doi.org/10.1007/978-3-319-70987-1_82
15. Kadyshchev N.D., Kozhuhova N.I. Perspektivy ispol'zovaniya domennyh granulirovannyh shlakov pri proizvodstve effektivnyh bescementnyh vyazhushchih. Sovremennye stroitel'nye materialy, tekhnologii i konstrukcii: sb. materialov Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvyashchennoj 95-letiyu FGBOU VPO «GGNTU im. akad. M.D. Millionshchikova». Groznyj: Izd-vo GGNTU, 2015. P. 139 – 143. (rus.)
16. Fomina E.V., Vojtovich E.V., Fomin A.E., Lebedev M.S., Kozhuhova N.I. Ocenka radiacionnogo kachestva shlaka OEMK dlya primeneniya ego v stroitel'nyh kompozitah. Vestnik Belgorodskogo gos-udarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. SHuhova. 2015. 6. P. 130 – 133. (rus.)
17. Nahaev M.R., Salamanova M.SH., Ismailova Z.H. Zakonomernosti protekaniya processov formirovaniya struktury i prochnosti besklinkernogo vyazhushchego shchelochnoj aktivacii. Stroitel'nye materialy i izdeliya. 2020. 3 (1). P. 21 – 29 <https://doi.org/10.34031/2618-7183-2020-3-1-21-29>. (rus.)
18. Rahimova N.R., Rahimov R.Z. Vliyanie soderzhaniya dobavok termoaktivirovannoj gliny na svoystva i sostav produktov tverdeniya kompozicionnogo shlakovogo vyazhushchego s nizkim soderzhanьем shchelochnogo aktivatora. Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. 2021. 2 (56). P. 50 – 59. (rus.)
19. Bellmann F., Stark J. Activation of blast furnace slag by a new method. Cement and Concrete Research. 2009. 39 (8). P. 644 – 650.
20. Tuyan M., Andiç-Çakir Ö., Ramyar K. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer. Compos B Eng. 2018. 135. P. 242 – 252.

21. El-Hassan H., Najif I. Effect of process parameters on the performance of fly ash. GGBS blended geopolymer composites J. Sustainable. Cem. Based Mater. 2018. 7. P. 122 – 140.
22. Li N., Farzadnia N., Shi C. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation. Cement and Concrete Research 2017. 100. P. 214 – 226.
23. Provis J.L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials. Cement and Concrete Research. 2015. 78. P. 110 – 125.
24. Lee N.K., Lee H.K. Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash. slag concrete manufactured at room temperature. Construction and Building Materials. 2013. 47. P. 1201 – 1209.
25. Chang J.J. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. Cement and Concrete Research. 2003. 33. P. 1005 – 1011.
26. Haha M.B., Le Saout G., Winnefeld F., Lothenbach B. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. Cement Concrete Research. 2011. 41. P. 301 – 310.
27. Fernández-Jiménez A., Puertas F. Setting of alkali-activated slag cement: influence of activator nature. Advances in Cement Research. 2001. 13. P. 115 – 121.
28. Gharzouni A., Joussein E., Samet B., Baklouti S., Pronier S., Sobrados I., Sanz J., Rossignol S. The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015. 73 (1). P. 250 – 259.
29. Li J., Chen Z., Shen J., Wang B., Fan L. The enhancement effect of pre-reduction using zerovalent iron on the solidification of chromite ore processing residue by blast furnace slag and calcium hydroxide. Chemosphere. 2015. 134. P. 159 – 165.
30. Salman M., Cizer Ö., Pontikes Y., Vandewalle L., Blanpain B., Van Balen K. Effect of curing temperatures on the alkali activation of crystalline continuous casting stainless steel slag. Construction and Building Materials. 2014. 71. P. 308 – 316.
31. Wang K.T., Lemougna P.N., Tang Q., Li W., He Y., Cui X.M. Low temperature depolymerization and polycondensation of a slag-based inorganic polymer. Ceramic International. 2017. 43. P. 9067 – 9076.
32. Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L., van Deventer J.S. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. Cement and Concrete Research. 2008. 38. P. 554 – 564.
33. Tan Z., De Schutter G., Ye G., Gao Y., Machiels L. Influence of particle size on the early hydration of slag particle activated by Ca(OH)₂ solution. Construction and Building Materials. 2014. 52. P. 488 – 493.
34. Alfimova N.I., Pirieva S.Yu., Titenko A.A. Utilization of gypsum-bearing wastes in materials of the construction industry and other areas. Construction Materials and Products. 2021. 4 (1). P. 5 – 17. doi:10.34031/2618-7183-2021-4-1-5-17
35. Alfimova N.I., Pirieva S.Yu., Elistratkin M.Yu., Nikulin I.S., Titenko A.A. Binders from gypsum-containing waste and products based on them. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. 945 (1). 012057. doi:10.1088/1757-899X/945/1/012057
36. Kozhukhova N.I., Chizhov R.V., Zhernovsky I.V., Strokova V.V. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. type of alkali activating agent. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. 11 (20). P. 12275 – 12281.

*Kozhukhova N.I.**, Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Shurakov I.M., Postgraduate,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia,
Titenko A.A., Engineer,
Engineering Center NRU «BelSU», Russia,
Alfimova N.I., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Zhernovskaya I.V., Senior Lecturer,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia,
Bukovtsova A.I., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Stary Oskol Technological Institute named after A.A. Ugarov, branch of the
National University of Science and Technology «MISIS», Russia
*Corresponding author E-mail: kozuhovanata@yandex.ru

EFFECT OF THE CURING CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF CITROGYPSUM-CONTAINING ALKALI-ACTIVATED BINDERS

Abstract: when hardening the binder system and it transforms into a consolidated conglomerate, the efficiency of the formation of the structural framework and the main operational characteristics of the final product dramatically depend on the thermal and humidity conditions of the environment medium, where the binder or raw material is consolidated. In this study, various conditions of hardening of binders with alkaline activation of various compositions were studied. Based on the literature analysis, the following were chosen as the hardening conditions for the experimental alkali-activated systems: 1) - thermal drying, which was carried out in an oven at a temperature of 60°C for 24 hours; 2) hardening in ambient laboratory conditions, at a temperature of $23 \pm 2^\circ\text{C}$, relative humidity - $33 \pm 2\%$. An aqueous solution of alkali NaOH and salt Na_2SiO_3 were used as alkaline activators. The resulted data of the change in the average density showed that when using an alkaline activator, heat drying promotes the compaction of the hardened composite (typical for both types of the alkaline component) by 5 and 7 % for NaOH and Na_2SiO_3 , respectively. The absence of alkaline activators in the experimental samples leads to decompaction of the structure after exposure to thermal drying and a decrease in the average density to 18%. The experimental results showed that thermal drying contributes to an increase in the strength parameters of experimental samples of an alkali-activated binder using Na_2SiO_3 to 110% (from 1.9 to 4 MPa). For the rest of the samples, a significant decrease in strength is observed (more than 2 times). A visual analysis of experimental samples of alkali-activated binders showed that the binders containing the addition of citrogypsum showed clear signs of efflorescence in the case of their hardening in ambient laboratory conditions. At the same time, for similar compositions from a series of samples hardened under thermal drying conditions, there is a complete absence of this phenomenon.

Keywords. the alkali-activated binding system, OEMK slag, citrogypsum, curing conditions, compressive strength, average density, efflorescence

Для цитирования: Кожухова Н.И., Шураков И.М., Титенко А.А., Алфимова Н.И., Жерновская И.В., Буковцова А.И. Влияние условий твердения на характеристики щелочеактивированных вяжущих с цитрогипсом // Строительные материалы и изделия. 2021. Том 4. № 5. С. 24 – 34. DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-5-24-34

For citation: Kozhukhova N.I., Shurakov I.M., Titenko A.A., Alfimova N.I., Zhernovskaya I.V., Bukovtsova A.I. Effect of the curing conditions on the characteristics of citrogypsum-containing alkali-activated binders. Construction Materials and Products. 2021. 4 (5). P. 24 – 34. DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-5-24-34

Поступила в редакцию 1 июля 2021 г.

Принята в доработанном виде 6 августа 2021 г.

Одобрена для публикации 10 сентября 2021 г.

Received: July 1, 2021.

Revised: August 6, 2021.

Accepted: September 10, 2021.