

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 691-405.5; 691.535

DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-5-119-127

*С.А. БЕЛЫХ<sup>1</sup>, А.А. ЧИКИЧЕВ<sup>1</sup>, Л.В. ИЛЬИНА<sup>2</sup>, А.И. КУДЯКОВ<sup>3</sup>,*

*<sup>1</sup>Братский государственный университет,*

*<sup>2</sup>Новосибирский государственный*

*архитектурно-строительный университет (Сибстрин),*

*<sup>3</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет*

## **ВЛИЯНИЕ ЧЁРНЫХ СЛАНЦЕВ НА ТВЕРДЕНИЕ И СТОЙКОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ ВЫСОЛОВ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ\***

Приведены результаты исследований по разработке штукатурного покрытия кирпичных стен влажных помещений. Установлено, что при добавлении в сухую строительную смесь чёрных сланцев, отходов флотационного извлечения золота из руд, в количестве 10 % от массы цемента увеличивается скорость структурообразования и прочность растворов в 28-суточном возрасте нормального твердения на 34 %. Рентгенофазовыми и дифференциально-термическими исследованиями установлено, что повышение скорости структурообразования растворов происходит за счет взаимодействия гидравлически активного измельчённого чёрного сланца с порландитом с образованием гидросиликатов кальция. В растворах с добавкой черного сланца формируется структура с наноразмерными порами 1–2 нм, что объясняет их повышенную стойкость к образованию высолов на поверхности покрытий кирпичных стен.

**Ключевые слова:** чёрные сланцы; сухие строительные смеси; строительный раствор; модифицирующие добавки; наноструктурные материалы.

**Для цитирования:** Белых С.А., Чикичев А.А., Ильина Л.В., Кудяков А.И. Влияние чёрных сланцев на твердение и стойкость к образованию высолов цементных растворов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 5. С. 119–127.

*S.A. BELYKH<sup>1</sup>, A.A. CHIKICHEV<sup>1</sup>, L.V. IL'INA<sup>2</sup>, A.I. KUDYAKOV<sup>3</sup>,*

*<sup>1</sup>Bratsk State University,*

*<sup>2</sup>Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering,*

*<sup>3</sup>Tomsk State University of Architecture and Building*

## **HARDENING AND EFFLORESCENCE RESISTANCE OF CEMENT MORTARS MODIFIED BY BLACK SHALE**

The paper presents results of research into plaster coating of brick walls in humid premises. It is found that the addition of black shale and waste from flotation gold extraction from ores

---

\* Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (по программе «УМНИК»).

in the amount of 10 % of the cement bulk, increases the structure formation and strength of mortars by 34 %. X-ray phase and differential thermal analyses show that the increase in the rate of structure formation of mortars is due to the interaction of hydraulically active ground black shale with portlandite accompanied by the formation of calcium hydrosilicates. In mortars with the black shale addition, 1–2 nm pores form, which explain the increased resistance of mortars to the efflorescence formation on the surface of plaster coatings of brick walls.

**Keywords:** black shale; dry build mix; mortar; modifying additives; nanoscale material.

**For citation:** Belykh S.A., Chikichev A.A., Il'ina L.V., Kudyakov A.I. Vliyanie chernykh slantsev na tverdenie i stoikost' k obrazovaniyu vysolov tsementnykh rastvorov [Hardening and efflorescence resistance of cement mortars modified by black shale]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 5. Pp. 119–127.

### Введение

В основных направлениях «Концепции долгосрочного социально-экономического развития России на период до 2020 г.» большое внимание уделяется комплексному и полному использованию природных ресурсов в производстве отечественной продукции, что обеспечивает ресурсо- и энергосбережение, снижение энергоёмкости и повышение конкурентоспособности. Необходимо максимально и рационально [1] использовать отходы промышленности в технологических процессах строительного производства, отличающегося большой потребностью в сырьевых ресурсах. Решение данной проблемы особенно актуально для предприятий с многотоннажными промышленными отходами, оказывающими отрицательное воздействие на окружающую среду, кроме того, для их хранения требуются большие земельные площади. К многотоннажным отходам относятся отработанные породы флотационного извлечения золота из черносланцевых руд месторождения «Сухой Лог» Бодайбинского района Иркутской области (далее – чёрных сланцев, ЧС).

Исходя из минералогического состава и физико-механических характеристик чёрных сланцев, их можно использовать в качестве многофункциональных сырьевых компонентов и добавок в строительных композициях различного назначения [2]. Необходимо разработать научно-техническое обоснование эффективно использования черного сланца в производстве строительных материалов.

В статье приведены результаты исследований сухой строительной смеси (ССС) с улучшенными характеристиками для отделки поверхностей кирпичных стен зданий, эксплуатирующихся во влажных условиях. Ранее было установлено, что при введении добавки черного сланца в сухую строительную смесь повышается адгезионная прочность растворов к кирпичным поверхностям [3], дисперсных минеральных добавок – прочность и коррозионная стойкость [4, 5].

Целью работы является определение закономерностей влияния чёрных сланцев на структурообразование и стойкость к образованию высолов цементных растворов из сухих строительных смесей.

### Сырьё и материалы

При проведении исследований были использованы: портландцемент ОАО «Ангарскцемент» марки 500-Д0, песок кварцевый фракции 0,16–1,25 мм,

воздухововлекающая добавка (ВВД) на основе сырого сульфатного мыла (ССМ) и золы-уноса (ЗУ) с соотношением по массе 1:100 [5], кирпичная крошка (К) 0,16–2,5 мм из кирпича ООО «Братский кирпичный завод», суперпластификатор С-3 и вода водопроводная.

Гранулометрический состав чёрных сланцев приведён в табл. 1. Химический состав черных сланцев приведён в табл. 2 [7].

Таблица 1

Гранулометрический состав чёрных сланцев

Диаметр отверстия сита, мм	2	1	0,4	0,2	0,09	0,045
Полный остаток, % по массе	0,5	1,3	8,5	70,7	96,4	97,7

Таблица 2

Химический состав чёрных сланцев

Содержание, % по массе												
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	п. п. п.	
59,06	0,95	16,55	2,75	4,61	1,83	3,15	2,57	1,45	2,57	1,26	7,98	

### Результаты исследований

При проведении исследований влияния черного сланца на структурообразование использован строительный раствор состава 1:3 с В/Ц = 0,5, содержанием добавок С-3 – 0,5 % и ЧС – 10 % от массы цемента. Подвижность растворной смеси – (145 ± 3) мм (расплыв на столике Скрамтаева).

На рис. 1 представлены результаты исследований структурообразования растворов из ССС при твердении в нормальных условиях.

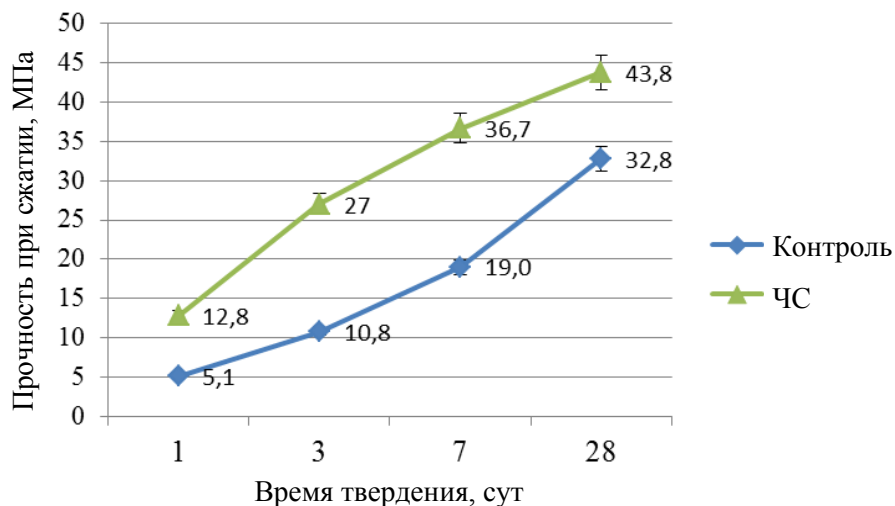


Рис. 1. Кинетика набора прочности растворов – контрольного и с добавкой 10 % чёрных сланцев

Для установления механизма ускорения структурообразования и повышения прочности раствора проведены физико-химические исследования цементного камня с добавкой 10 % ЧС и без добавки. Рентгеновские дифрактограммы затвердевшего цементного камня приведены на рис. 2. Материал катода – медь, напряжение – 35 кВ, ток – 25 мА, скорость съемки – 4 гр/мин, время сбора сигнала – 1 с.

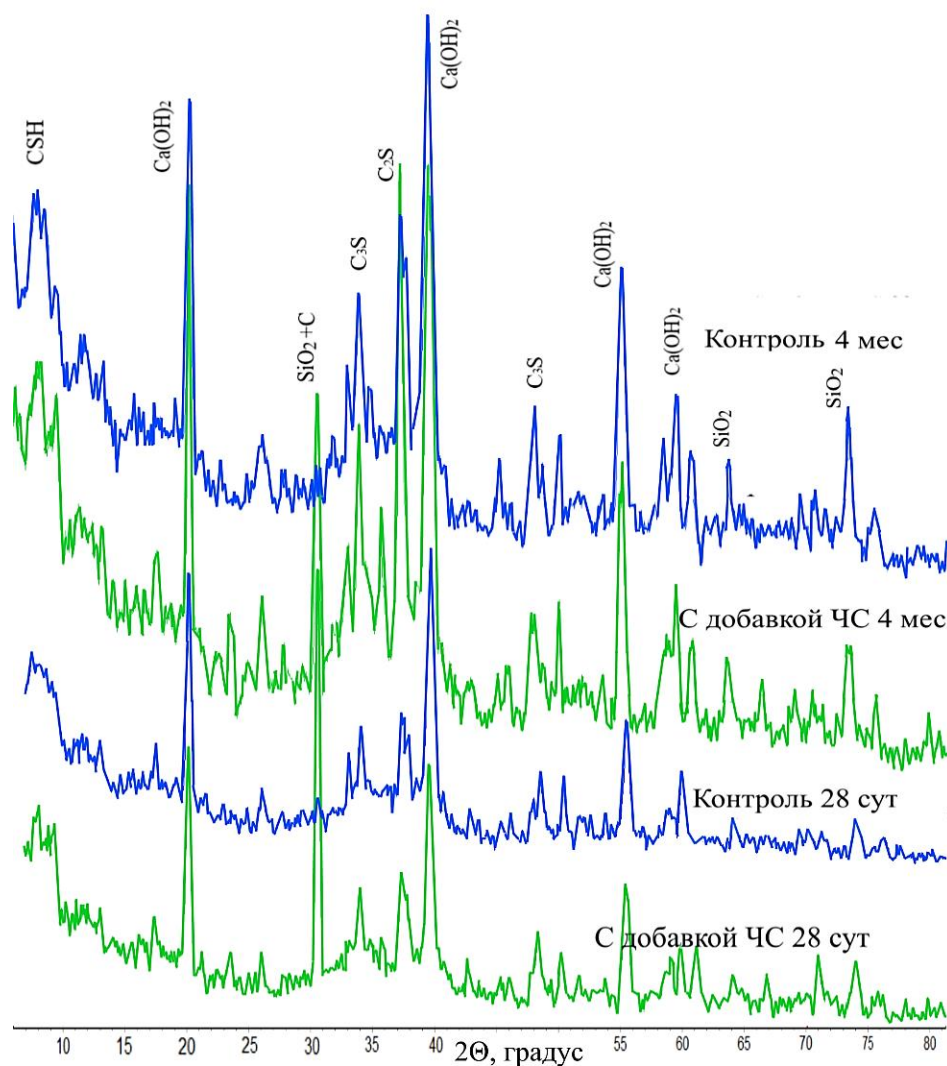


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы цементного камня (контрольные и с добавкой 10 % чёрных сланцев)

Дифференциально-термический анализ образцов проведён при температуре от 50 до 1000 °С, атмосфера воздушная, скорость нагрева 10 К/мин.

Кривые ТГ – ДСК образцов цементного камня в возрасте 28 сут и 4 мес. представлены на рис. 3.

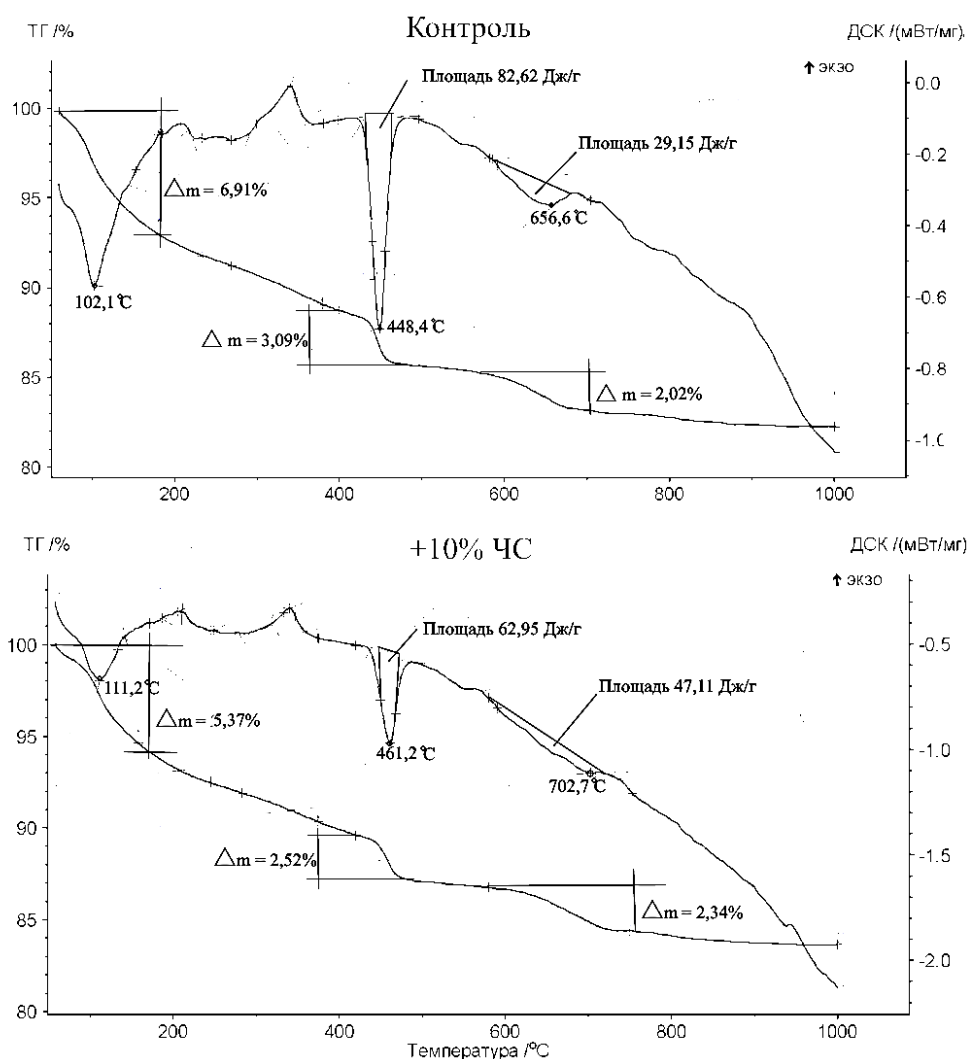


Рис. 3. Кривые ТГ – ДСК цементного камня в возрасте 4 мес. (контрольные и с добавкой 10 % чёрных сланцев)

Для установления закономерностей влияния структуры затвердевшего раствора из сухой строительной смеси на стойкость к образованию высолов были исследованы характеристики пористости образцов:

- кирпича керамического;
- штукатурного раствора для нижнего адгезивно-солеудерживающего слоя штукатурной системы [3], включающего (% от массы цемента): песок (283), ЧС (10), кирпичную крошку (5), ВВД (1), С-3 (0,5);
- штукатурного раствора для отделочного гидрофобно-фунгицидного слоя штукатурной системы [8], включающего (% от массы цемента): песок (300), гидрофобно-фунгицидную добавку на основе полимерного остатка и золы-уноса (2,5), С-3 (0,75), формиат кальция (2).

Результаты определения пористости методом ртутной порометрии предствалены на рис. 4. Относительный объём пор на графике характеризует количество пор определённого размера в образце относительно общего количества пор размером до 0,3 мкм.

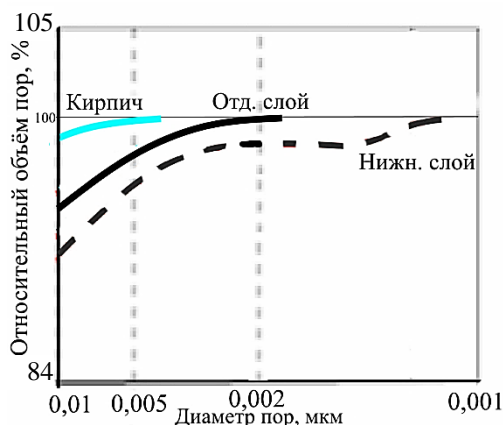


Рис. 4. Относительный объём нанопор в кирпиче и штукатурных растворах

### Обсуждение результатов

Из графиков кинетики твердения растворов (см. рис. 1) видно, что при введении в сухую строительную смесь чёрных сланцев в количестве 10 % от массы цемента обеспечивается прирост прочности в первые сутки твердения в 2,5 раза, в 28-суточном возрасте нормального твердения – на 34 %.

Из результатов анализа данных ДТА и химического состава чёрных сланцев следует, что увеличение прочности растворов с 10%-й добавкой чёрных сланцев объясняется взаимодействием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с кварцем из ЧС повышенной гидравлической активности, достигнутой при флотационном измельчении исходной породы. При твердении цементного камня в воздушно-сухих условиях в течение четырех месяцев (рис. 3) связывание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  продолжается, что доказывается увеличением на 62 % эндоэффекта дегидратации низкоосновных гидросиликатов и уменьшением на 24 % эндоэффекта дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В цементном камне с добавкой ЧС снижается гигроскопичность, что подтверждается снижением массы свободной воды с 6,91 до 5,37 %.

По данным РФА (см. рис. 2), в цементном камне с 10%-й добавкой ЧС уменьшается на 20 % интенсивность пиков  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . У образца цементного камня с добавкой ЧС после четырех месяцев твердения в нормальных условиях относительная высота основного пика  $\text{SiO}_2$  снижается от 100 (4933 имп.) до 68 % (3466 имп.), что подтверждает долговременную гидравлическую активность ЧС.

Из результатов исследований пористости кирпича и штукатурных растворов (рис. 4) следует, что в растворе нижнего адгезивно-солезадерживающего слоя штукатурки, включающего добавку чёрного сланца, насчитывается более 1,2 % пор размером 1–2 нм, отсутствующих в других исследованных материалах.

Известно, что в наноразмерных порах растворяющая способность воды на порядок превосходит растворяющую способность в свободном объёме [9,10]. Полученные экспериментальные данные позволяют объяснить повышенную стойкость раствора с добавкой ЧС к образованию высолов на штукатурном покрытии. При миграции влаги с растворёнными солями по капиллярам происходит задержка растворённых солей в порах малого размера, предельная концентрация солевых растворов в которых на порядок превосходит концентрацию в относительно больших порах. Солевые растворы удерживаются в нанопорах за счёт сил поверхностного натяжения и не выходят на поверхность строительного раствора, что доказывается повышенным приращением массы образцов после сорбции солевого раствора.

### Выводы

При введении в сухие строительные смеси чёрных сланцев в количестве 10 % от массы цемента:

- повышается степень гидратации цемента, увеличивается содержание гидросиликатов кальция и повышается прочность раствора при твердении в нормальных условиях в первые сутки в 2,5 раза, в 28-суточном возрасте – на 34 %;
- меняется структура растворов, увеличивается содержание наноразмерных пор 1–2 нм и повышается стойкость к образованию высолов на штукатурных покрытиях кирпичных стен.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Володченко А.А., Загороднюк Л.Х., Прасолова Е.О., Ахмед А.А., Кулик Н.В., Коломацкий А.С. Проблема рационального природопользования // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 6. С. 7–10.
2. Бельх С.А., Чикичев А.А. Отходы флотационного извлечения золота месторождения «Сухой Лог» как перспективное сырьё для производства строительных материалов // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. 2015. Т. 1. С. 246–248.
3. Бельх С.А., Кудяков А.И., Чикичев А.А. Сухая строительная смесь с повышенной адгезионной прочностью для отделки кирпичных поверхностей во влажных помещениях // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 1 (60). С. 122–133.
4. Ильина Л.В., Хакимуллина С.А., Кадоркин Д.А. Влияние дисперсных минеральных добавок на прочность и высолообразование мелкозернистого бетона // Наука молодых – будущее России: сб. научных статей Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых: в 3 т. / Юго-Западный государственный университет. 2016. С. 31–35.
5. Ильина Л.В., Бердов Г.И. Повышение прочности портландцементного камня при введении минеральных добавок // Технологии бетонов. 2014. № 6 (95). С. 47–49.
6. Бельх С.А., Фадеева А.М. Воздухововлекающие добавки комплексного действия в сухие строительные смеси // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: материалы четвертой Международной научно-практической конференции. Т. 1. Ростов н/Д: РГСУ, 2006. С. 76–81.
7. Мартихаева Д.Х., Макрыгина В.А., Воронцова А.Е., Развозжаева Э.А. Углеродистое вещество в метаморфических и гидротермальных породах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. 127 с.
8. Чикичев А.А., Бельх С.А., Кудяков А.И. Гидрофобно-фунгицидная добавка и штукатурная сухая смесь на её основе // Вестник МГСУ. 2017. № 6. С. 661–668.

9. Emmanuel S., Berkowitz B. Effects of pore-size controlled solubility on reactive transport in heterogeneous rock. *Geophysical research letters*. 2007. V. 34. L06404.
10. Rijniens L.A., Huinink H.P., Pel L., Kopinga K. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Physical Review Letters*. 1994. V. 94 (7). 075503.

## REFERENCES

1. Volodchenko A.A., Zagorodnyuk L.KH., Prasolova E.O., Akhmed A.A., Kulik N.V., Kolomatskiy A.S. Problema ratsional'nogo prirodopol'zovaniya [The problem of natural resource management]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2014. No. 6. Pp. 7–10. (rus)
2. Belykh S.A., Chikichev A.A. Otkhody flotatsionnogo izvlecheniya zolota mestorozhdeniya «Sukhoy log» kak perspektivnoye syr'ye dlya proizvodstva stroitel'nykh materialov [Waste from flotation extraction of gold from the Sukhoy Log deposit as perspective raw materials for building materials production]. *Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye i inzhenernye nauki (Proc. Bratsk State University. Series: Natural and Engineering Sciences)*. 2015. V. 1. Pp. 246–248. (rus)
3. Belykh S.A., Kudyakov A.I., Chikichev A.A. Sukhaya stroitel'naya smes' s povyshennoy adgezionnoy prochnost'yu dlya otdelki kirpichnykh poverkhnostey vo vlazhnykh pomeshcheniyakh [Dry building mix with high adhesion strength for masonry finishing in premises with high humidity]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. No. 1 (60). Pp. 122–133. (rus)
4. Il'ina L.V., Khakimullina S.A., Kadorkin D.A. Vliyaniye dispersnykh mineral'nykh dobavok na prochnost' i vysoloobrazovaniye melkozemnistogo betona [Influence of dispersed mineral additives on strength and efflorescence of fine concrete]. *Nauka molodykh – budushchee Rossii. Sbornik nauchnykh statei mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh (Int. Sci. Forum 'Science of the Future – Science of Youth')*, in 3 vol. South-West State University, 2016. Pp. 31–35. (rus)
5. Il'ina L.V., Berdov G.I. Povysheniye prochnosti portlandsementnogo kamnya pri vvedenii mineral'nykh dobavok [Durability increase of Portland cement brick due to introduction of mineral additives]. *Tekhnologii betonov*. 2014. No. 6 (95). Pp. 47–49. (rus)
6. Belykh S.A., Fadeyeva A.M. Vozdukhovovlekayushchiye dobavki kompleksnogo deystviya v sukhiye stroitel'nyye smesi [Air-entraining additives of complex action in dry build mixes]. *Beton i zhelezobeton v tret'em tysyacheletii: Materialy chetvertoi Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (Proc. 4<sup>th</sup> Int. Sci. Conf. 'Concrete and Reinforced Concrete in the Third Millenium')*. Rostov-on-Don, 2006. V. 1. Pp. 76–81. (rus)
7. Martikhayeva D.Kh., Makrygina V.A., Vorontsova A.E., Razvozhayeva E.A. Uglerodistoye veshchestvo v metamorficheskikh i gidrotermal'nykh porodakh [Carbonaceous matter in metamorphic and hydrothermal rocks]. Novosibirsk, 2001. 127 p. (rus)
8. Chikichev A.A., Belykh S.A., Kudyakov A.I. Gidrofobno-fungitsidnaya dobavka i shtukaturnaya sukhaya smes' na eyo osnove [Hydrophobic-fungicidal additive and plaster dry mix produced therefrom]. *Vestnik MGSU*. 2017. No. 6. Pp. 661–668. (rus)
9. Emmanuel S., Berkowitz B. Effects of pore-size controlled solubility on reactive transport in heterogeneous rock. *Geophysical Research Letters*. 2007. V. 34. L06404.
10. Rijniens L.A., Huinink H.P., Pel L., Kopinga K. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Physical Review Letters*. 1994. V. 94 (7). 075503.

## Сведения об авторах

Белых Светлана Андреевна, канд. техн. наук, доцент, Братский государственный университет, 665709, г. Братск, ул. Макаренко 40, smit1@brstu.ru

Чикичев Артур Андреевич, аспирант, Братский государственный университет, 665709, г. Братск, ул. Макаренко 40, bratskmaster@gmail.com



*Ильина Лилия Владимировна*, докт. техн. наук, профессор, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), 630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская 113, stf@sibstrin.ru

*Кудяков Александр Иванович*, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, Kudyakow@mail.tomsknet.ru

**Authors Details**

*Svetlana A. Belykh*, PhD, A/Professor, Bratsk State University, 40, Makarenko Str., 665709, Bratsk, Russia; smit1@brstu.ru

*Artur A Chikichev*, Research Assistant, Bratsk State University, 40, Makarenko Str., 665709, Bratsk, Russia; bratskmaster@gmail.com

*Liliya V. Il'ina*, DSc, Professor, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, 113, Leningradskaya Str., 630008, Novosibirsk, Russia; stf@sibstrin.ru

*Aleksandr I. Kudyakov*, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, Kudyakow@mail.tomsknet.ru