РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Научная статья
УДК 691.54; 691.3
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155

CC BY 4.0

Оптимизация технологических параметров получения минеральных добавок на основе прокаленных глин и карбонатных пород для цементных систем

Артемий Сергеевич Балыков*, **Татьяна Анатольевна Низина**, **Сергей Валерьевич Володин**
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
* Автор, ответственный за переписку: e-mail: artbalrun@yandex.ru

РЕЗЮМЕ: Введение. Управление физико-химическими процессами структурообразования высокофункциональных цементных композитов может обеспечиваться на нескольких масштабных уровнях за счет использования модификаторов различной природы и механизма действия, в частности микро- и наноразмерных минеральных добавок природного и техногенного происхождения. Известно, что перспективным сырьем для получения минеральных модификаторов для цементных систем являются глинистые и карбонатные породы. Целью данного исследования явилось установление закономерностей влияния рецептурно-технологических параметров получения минеральных добавок (вещественный и гранулометрический состав, температура обжига) на основе прокаленных глинистых и карбонатных пород на их активность в цементных системах. **Методы и материалы.** Исходным сырьем для получения минеральных добавок являлись полиминеральные глины и карбонатные породы (доломит и мел) ряда месторождений Республики Мордовия. Удельная поверхность модификаторов определялась по методу Козени-Кармана на приборе дисперсионного анализа ПСХ-12. Исследование гранулометрического состава порошков осадочных пород осуществлялось методом лазерной дифракции. Изучение физико-химических процессов, протекающих при термообработке полиминеральных глин и карбонатных пород, проводилось с применением метода синхронного термического анализа. Оптимизация температуры обжига глинисто-карбонатных композиций осуществлялась по результатам исследования влияния их добавок на активность цементного вяжущего с определением индекса активности модификатора в соответствии с методикой ГОСТ Р 56178-2014. **Результаты и обсуждение.** По результатам исследования процессов дегидратации глинистых минералов установлено, что оптимальная температура обжига полиминеральных глин находится в области 500÷800°С. Данному температурному диапазону соответствуют процессы начальной перестройки кристаллической структуры минералов каолинитовой и иллитовой групп, связанные с их дегидроксилированием, что способствует переходу указанных фаз в активную форму. Результаты исследования влияния добавок обожженных глинисто-карбонатных композиций на активность цементного вяжущего подтвердили данные термического анализа. Установлено, что получению наиболее эффективных минеральных модификаторов способствует прокаливание глин и глинисто-карбонатных смесей при температуре 700°С. **Заключение.** По совокупности исследований выявлены закономерности в системе «состав модификатора – температура обжига осадочных пород – активность смешанного вяжущего», позволяющие оптимизировать рецептурно-технологические параметры получения минеральных добавок для достижения требуемого уровня прочностных характеристик цементных композитов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементная система, наномодификатор, прокаленная глина, карбонатная порода, гранулометрический состав, температура обжига, термогравиметрический анализ, дегидратация, активность, оптимизация.

БЛАГОДАРНОСТИ: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00228), https://rscf.ru/project/21-73-00228/.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Балыков А.С., Низина Т.А., Володин С.В. Оптимизация технологических параметров получения минеральных добавок на основе прокаленных глин и карбонатных пород для цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. С. 145–155. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением современного строительного материаловедения является разработка энергоэффективных высокофункциональных цементных бетонов [1, 2, 3, 4, 5]. Управление физико-химическими процессами структурообразования такого рода композитов может обеспечиваться на не-

© Балыков А.С., Низина Т.А., Володин С.В., 2022

скольких масштабных уровнях за счет использования модификаторов различной природы и механизма действия, в частности микро- и наноразмерных минеральных добавок природного и техногенного происхождения, способствующих решению проблем ресурсо- и энергосбережения, а также охраны окружающей среды, за счет снижения клинкероемкости составов [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Известно, что перспективным сырьем для получения минеральных добавок являются алюмосиликатные породы, в частности мономинеральные каолинитовые глины ($Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) [13]. Термическая активация данных глинистых пород в температурном диапазоне 650÷800°C, способствующая удалению около 14 масс. % химически связанной воды, приводит к разрушению их первоначальной кристаллической структуры с образованием аморфной фазы – метакаолинит (метакаолин). Метакаолин является достаточно эффективной пуццолановой добавкой [14, 15, 16], тем не менее его степень применения в цементной отрасли остается низкой в силу ряда причин – территориальная и количественная ограниченность каолинитовых глин, высокая стоимость получаемого обогащенного сырья и др. В связи с этим перспективным направлением является расширение сырьевой базы алюмосиликатных пород для получения эффективных минеральных добавок для цементных систем. Одними из наиболее перспективных в данном отношении являются прокаленные полиминеральные глины [17, 18, 19, 20], эффективность которых может обеспечиваться за счет особенностей структуры, в частности наличия в их составе нескольких глинистых минералов, способных к синергетическому взаимодействию.

Помимо алюмосиликатных модификаторов повышенной эффективности в рецептуре цементных систем отличаются карбонатные минеральные добавки. Действие в цементных системах карбонатных пород (известняки, доломитизированные известняки, доломиты) основано на способности породообразующего минерала кальцита выступать в качестве центра кристаллизации новообразований [21, 22, 23]. В работах [24, 25] установлено, что эффективность карбонатных пород увеличивается в присутствии алюмосиликатных компонентов, которыми помимо трехкальциевого алюмината, содержащегося в цементе, могут быть такие алюмосодержащие минеральные добавки, как шлаки, золы-уноса, термоактивированные глины и др. В связи с этим актуальным направлением является совместное использование прокаленных глинистых и карбонатных пород в рецептуре модифицированных цементных композитов.

Целью данного исследования являлось установление закономерностей влияния рецептурно-технологических параметров получения минеральных добавок (вещественный и гранулометрический состав, температура обжига) на основе прокаленных полиминеральных глин и карбонатных пород на их активность в цементных системах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) изучена размолоспособность исходных глинистых и карбонатных пород с установлением удельной поверхности и гранулометрического состава полученных минеральных порошков;

2) исследованы физико-химические процессы, протекающие при термообработке полиминеральных глин и карбонатных пород;

3) изучено влияние состава и температуры обжига глинисто-карбонатных композиций на активность смешанного цементного вяжущего;

4) выявлены взаимосвязи и закономерности в системе «состав модификатора – температура обжига глин и карбонатных пород – активность смешанного вяжущего», позволяющие оптимизировать рецептурно-технологические параметры получения минеральных добавок для достижения требуемого уровня прочностных характеристик цементных композитов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы

В качестве основного компонента вяжущего в рецептуре цементных систем использовался портландцемент марки ПЦ 500-Д0-Н (Ц) производства ПАО «Мордовцемент». Исходным сырьем для получения минеральных добавок (МД) являлись осадочные породы ряда месторождений Республики Мордовия:

1) глинистые: полиминеральные глины Никитского (ГН) и Старошайговского (ГС) месторождений;

2) карбонатные: доломит Ельниковского (ДЕ) и мел Атемарского (МА) месторождений.

Исследование физико-химической эффективности минеральных добавок на основе прокаленных глинистых и карбонатных пород проводилось на составах мелкозернистого бетона, содержащего в качестве мелкого заполнителя стандартный монофракционный песок по ГОСТ 6139.

Методы

Оценка размолоспособности исходного минерального сырья осуществлялась по результатам исследования влияния длительности помола на величину удельной поверхности полученных порошков глинистых и карбонатных пород.

Предварительно исходное сырье высушивалось до постоянной массы и механически измельчалось до прохода частиц через сито с ячейкой 2,5 мм. Помол подготовленных осадочных пород с массой навесок 500 г осуществлялся в шаровой барабанной мельнице при скорости вращения 73 об/мин. Размолотые породы просеивались через сито с размером ячейки 0,16 мм с фиксацией выхода конечного продукта по массе. Полученные в результате помола и рассева порошки анализировались на приборе дисперсионного анализа ПСХ-12 с определением их удельной поверхности.

Удельная поверхность на приборе ПСХ-12 определялась по методу Козени-Кармана, основанному на установлении воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка. Газопроницаемость слоя порошка измерялась по продолжительности фильтрации через прибор заданного объема воздуха при фиксированном разряжении в рабочем объеме прибора.

Исследование гранулометрического состава порошков осадочных пород осуществлялось методом лазерной дифракции с применением анализатора размеров частиц Shimadzu Sald-3101, позволяющего проводить анализ мелкодисперсных сред в диапазоне размеров частиц от 50 нм до 3 мм.

Изучение физико-химических процессов, протекающих при термообработке полиминеральных глин и карбонатных пород, проводилось с применением метода синхронного термического анализа (СТА) при объединении методов термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Для проведения исследований использовался термогравиметрический анализатор TGA/DSC1, который помимо данных об изменении массы образца (термогравиметрия (ТГ)) в автоматическом режиме предоставляет информацию о протекающих в нем тепловых процессах – сигнал дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При проведении термического анализа скорость подъема температуры составляла 10°С/мин. В результате исследований были получены соответствующие экспериментальные кривые – ТГ, ДТГ и ДТА.

Оптимизация температуры обжига глинисто-карбонатных композиций осуществлялась по результатам исследования влияния их добавок на активность цементного вяжущего с определением индекса активности модификатора. Индекс активности полученных минеральных добавок определялся в соответствии с методикой ГОСТ Р 56178-2014 путем сопоставления результатов испытаний по прочности на сжатие после пропарки модифицированных цементно-песчаных образцов-балочек размером 40×40×160 мм, изготовленных с использованием 90% портландцемента и 10 % минеральной добавки (по массе вяжущего (Ц+МД), и стандартных немодифицированных образцов при соотношении в составах цементного вяжущего и стандартного монофракционного песка, равном $^1/_3$. Водовяжущее отношение принималось одинаковым для всех составов, приравнивалось к величине, подобранной для наиболее водопотребного состава при достижении диаметра расплыва конуса Хегерманна мелкозернистой бетонной смеси 106÷108 мм. Процедура изготовления и испытания образцов-балочек приняты с учетом требований ГОСТ 310.4, режим тепловлажностной обработки выбран согласно ГОСТ Р 56178-2014 – (3+3+6+2) ч при температуре изотермической выдержки 80°С.

По результатам определения прочности на сжатие пропаренных образцов (активности цементных вяжущих) вычислялся индекс активности применяемых минеральных добавок ($K_{МД}$) по формуле

$$K_{МД} = \frac{R_2}{R_1}, \quad (1)$$

где R_1 и R_2 – прочность на сжатие образцов немодифицированного (контрольного) и модифицированного (основного) составов соответственно, МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ размолоспособности глинистых и карбонатных пород

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния длительности помола на величину удельной поверхности полученных порошков глинистых и карбонатных пород.

По результатам помола глинистых и карбонатных пород в шаровой мельнице достигнуты следующие значения удельной поверхности ($S_{уд.}$) порошков: глина Никитская (длительность помола 0,5÷1,0 ч) – 4950÷7800; глина Старошайговская (длительность помола 0,5÷2,0 ч) – 3100÷5200; мел Атемарский (длительность помола 0,25÷3,0 ч) – 11100÷13500; доломит Ельниковский (длительность помола 0,25÷5,0 ч) – 3150÷4550 см²/г. Таким образом, наибольшей размолоспособностью среди исследуемых пород обладает мел Атемарского месторождения, для которого при часовом помоле достигнута удельная поверхность порошка 13 000 см²/г, что на 199, 67 и 271% выше аналогичного показателя доломита Ельниковского, глин Никитского и Старошайговского месторождений (4350, 7800 и 3500 см²/г соответственно).

С учетом экспериментальных данных (табл. 1) по достижению оптимального баланса в системе «время помола (энергозатраты) – дисперсность частиц – выход порошка по массе» в дальнейших ис-

Таблица 1

Удельная поверхность порошков полиминеральных глин и карбонатных пород в зависимости от длительности помола материала

№ п/п	Длительность помола	Удельная поверхность, см²/г
Глина Никитского месторождения		
1	30 минут	4950
2	1 час	7800
Глина Старошайговского месторождения		
3	30 минут	3100
4	1 час	3500
5	2 часа	5200
Мел Атемарского месторождения		
6	15 минут	11 100
7	30 минут	12 200
8	1 час	13 000
9	3 часа	13 500
Доломит Ельниковского месторождения		
10	15 минут	3150
11	30 минут	3850
12	1 час	4350
13	3 часа	4450
14	5 часов	4550

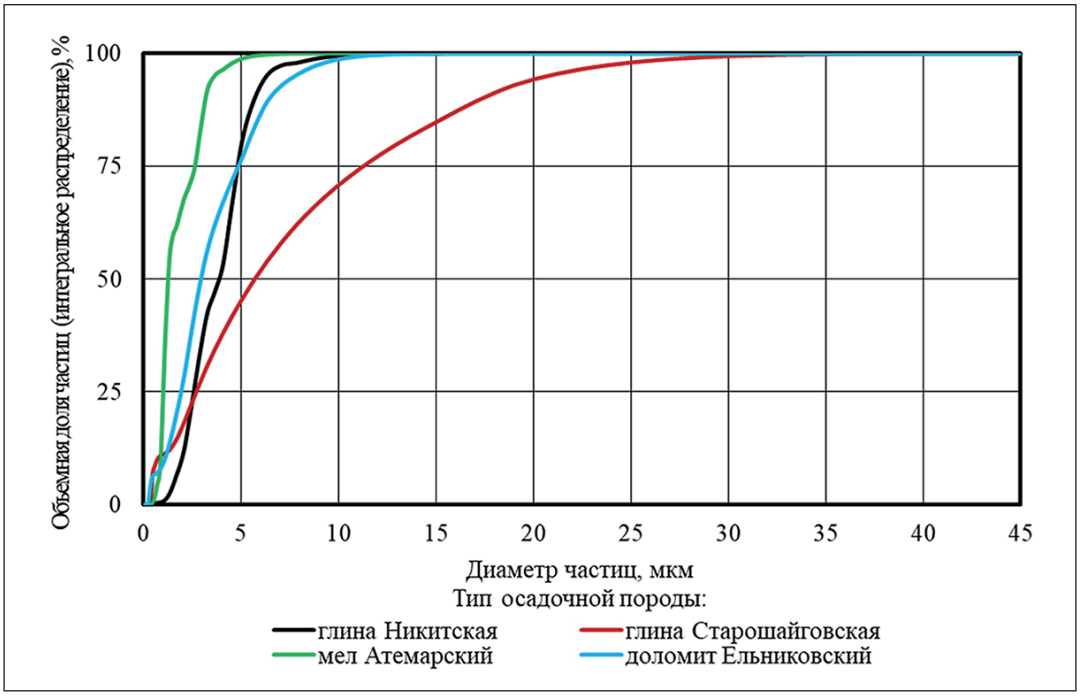

Рис. 1. **Интегральные кривые объемного распределения частиц порошков исследуемых осадочных пород**

следованиях для глин Никитского и Старошайговского месторождений, мела и доломита Атемарского и Ельниковского месторождений принята длительность помола в 1, 2, 1 и 3 часа с соответствующими ей значениями удельной поверхности полученных порошков, равными 7800, 5200, 13000 и 4450 см^2/г.

Проведен анализ гранулометрического состава порошков карбонатных пород и полиминеральных глин с учетом принятой длительности помола. Интегральные кривые объемного распределения частиц по размерам для порошков осадочных пород представлены на рис. 1. Основные показатели гранулометрического состава исследуемых материалов, определенные методом лазерной дифракции, обобщены в табл. 2.

По результатам исследования (рис. 1 и табл. 2) для порошков Никитской и Старошайговской глин, Атемарского мела и Ельниковского доломита установлены следующие диапазоны размеров частиц: 0,2÷15,3; 0,3÷45,9; 0,3÷8,8 и 0,2÷17,0 мкм соответственно. При этом средний объемный диаметр частиц (d 50%) порошков увеличивается в ряду МА → ДЕ → ГН → ГС; 1,3, 2,9, 3,8 и 5,7 мкм соответственно.

Физико-химические процессы, протекающие при термообработке полиминеральных глин и карбонатных пород

Согласно данным, приведенным на рис. 2 и 3, можно выделить основные этапы процесса дегидратации минералов глин Никитского и Старошайговского месторождений при постепенном и непрерывном нагревании.

На кривых ДТА для исследуемых глинистых пород наблюдается ряд эндотермических эффектов. Эндоэффекты в интервале температур от 40 до 300°С (температурные максимумы при 85, 125 и 265°С (Никитская глина); 90, 140 и 265°С (Старошайговская

Таблица 2

Основные показатели гранулометрического состава порошков исследуемых осадочных пород по методу лазерной дифракции

Тип осадочной породы	Диапазон размеров частиц, мкм	Размер частиц, мкм		
		d 90%	d 50%	d 10%
Глина Никитская (помол 1 ч)	0,2÷15,3	5,8	3,8	1,9
Глина Старошайговская (помол 2 ч)	0,3÷45,9	17,4	5,7	0,7
Мел Атемарский (помол 1 ч)	0,3÷8,8	3,2	1,3	0,9
Доломит Ельниковский (помол 3 ч)	0,2÷17,0	6,5	2,9	1,1

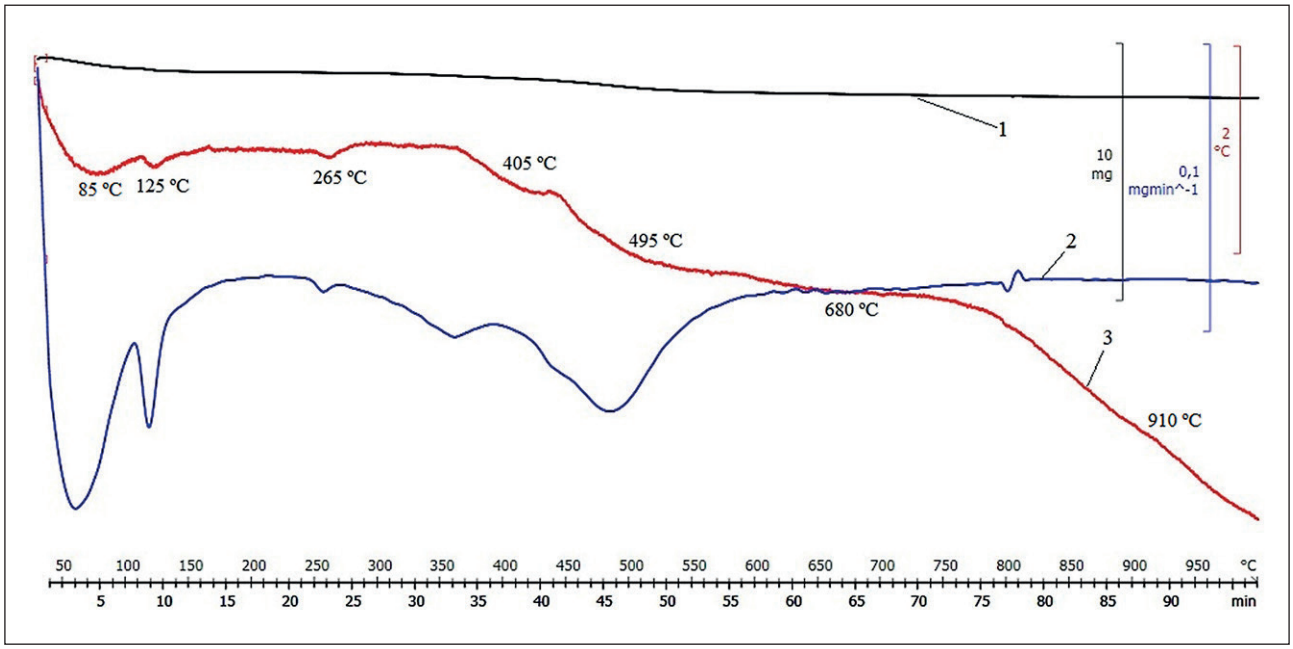

Рис. 2. **Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Никитской глины**

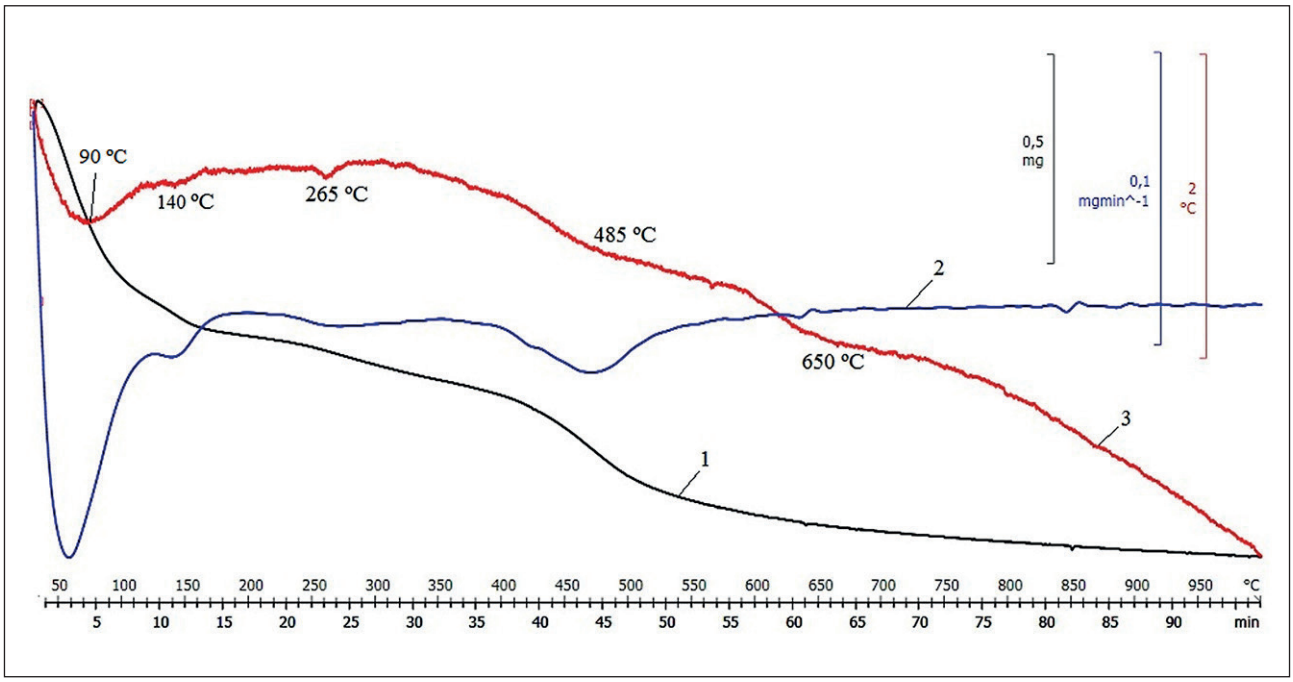

Рис. 3. **Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Старошайговской глины**

глина)) вызваны потерей глинистыми породами химически несвязной воды (свободной, адсорбированной, цеолитной) [18, 19]. Характерное для Никитской глины повышенное содержание свободных гидроокисей железа дает заметный добавочный эндотермический эффект в диапазоне 350÷450°С с температурным пиком при 405°С (кривая ДТА), а также потерю массы в области 300÷400°С (кривые ТГ и ДТГ) (рис. 2).

Следующие эндотермические эффекты в диапазоне температур 450÷600 и 600÷750°С связаны с последовательно протекающими процессами выделения конституционной воды из основных глинистых минералов каолинитовой и иллитовой групп. Температурные максимумы эндоэффектов дегидроксилирования каолинита и иллита для Никитской и Старошайговской глин составляют 495 и 680, 485 и 650°С соответственно (рис. 2 и 3). При этом, согласно кривым обезвоживания ТГ и ДТГ, большая потеря массы в интервале температур 400÷550°С для глины Никитского месторождения свидетельствует о повышенном суммарном содержании минералов иллитовой и каолинитовой групп в ее фазовом составе по сравнению со Старошайговской.

Стоит отметить, что помимо наличия последовательных эндотермических эффектов выделения конституционной воды из минералов каолинитовой и иллитовой групп в температурной области 550÷600°С возможно наложение эндоэффекта, связанного с полиморфным превращением кварца из α в β модификацию.

В диапазоне температур 900÷950°С на кривой ДТА Никитской глины (рис. 2) наблюдается размытый экзоэффект с пиком в районе 905÷915°С, который может характеризовать образование из дегидратированного каолинита силлиманита или муллита.

Из литературных данных [18] известно, что с начала процесса дегидратации и до его завершения кристаллическая структура глинистых минералов претерпевает постепенные изменения вплоть до полного разрушения кристаллической решетки (аморфизации). Изменения в состоянии и форме кристаллической решетки, разрыв отдельных связей приводят к повышению пуццоланической (химической) активности минералов. При этом повышенной активностью отличаются первоначальные продукты терморазрушения глинистых минералов с метастабильной кристаллической решеткой.

Таким образом, обобщая полученные результаты термического анализа, можно сделать вывод о том, что оптимальная температура обжига глин Никитского и Старошайговского месторождений находится в области 500÷800°С. Данному температурному диапазону соответствуют процессы начальной перестройки кристаллической структуры минералов каолинитовой и иллитовой групп, связанные с их дегидроксилированием, что способствует переходу указанных фаз в активную форму.

Результаты исследования физико-химических процессов, протекающих при обжиге карбонатных пород (Атемарского мела и Ельниковского доломита), приведены на рис. 4 и 5.

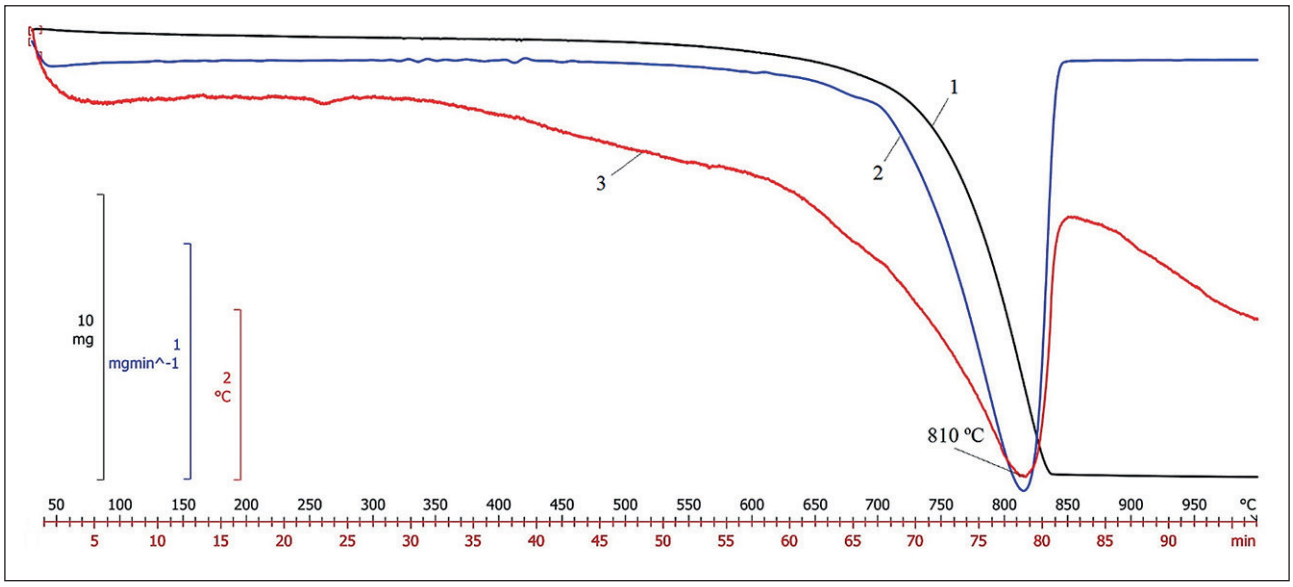

Рис. 4. **Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Атемарского мела**

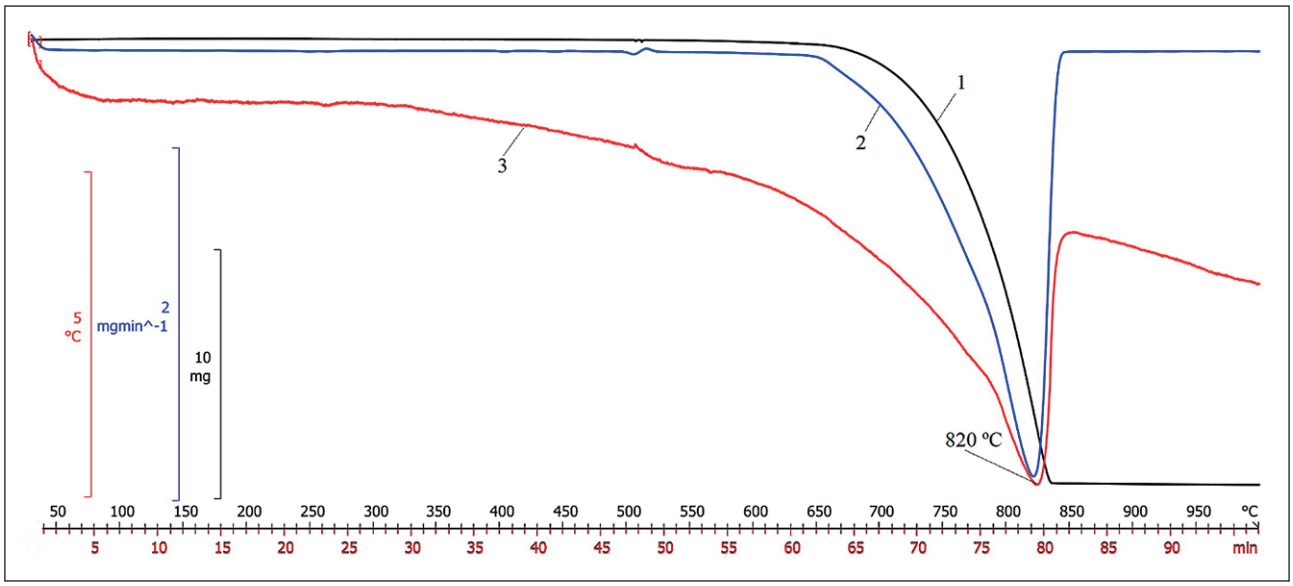

Рис. 5. **Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Ельниковского доломита**

Согласно рис. 4, на кривой нагревания (ДТА) мела Атемарского месторождения наблюдается глубокий эндотермический эффект с температурным максимумом при 810°С, а на кривой обезвоживания (ТГ) установлена значительная потеря массы в диапазоне температур 700÷850°С, характеризующие диссоциацию кальцита $CaCO_3$ на оксид входящего в него катиона CaO и CO_2.

Близкий характер к термограммам Атемарского мела имеют соответствующие кривые ДТА, ТГ и ДТГ Ельниковского доломита (рис. 5). Так эндоэффект, соответствующий разложению кальцита, представлен температурным пиком при 820°С, а основная потеря массы осуществляется в диапазоне температур 650÷850°С. При этом на кривой ДТА в области основного эндоэффекта установлено наличие перегиба при 770÷800°С, который может характеризовать процесс разложение доломита $CaMg(CO_3)_2$ на кальцит $CaCO_3$ и магнезит $MgCO_3$ с последующей их диссоциацией.

Оптимизация температуры обжига глинисто-карбонатных композиций по влиянию их добавок на активность цементного вяжущего

На первом этапе проведено исследование влияния добавок термоактивированных глин Никитского и Старошайговского месторождений на актив-

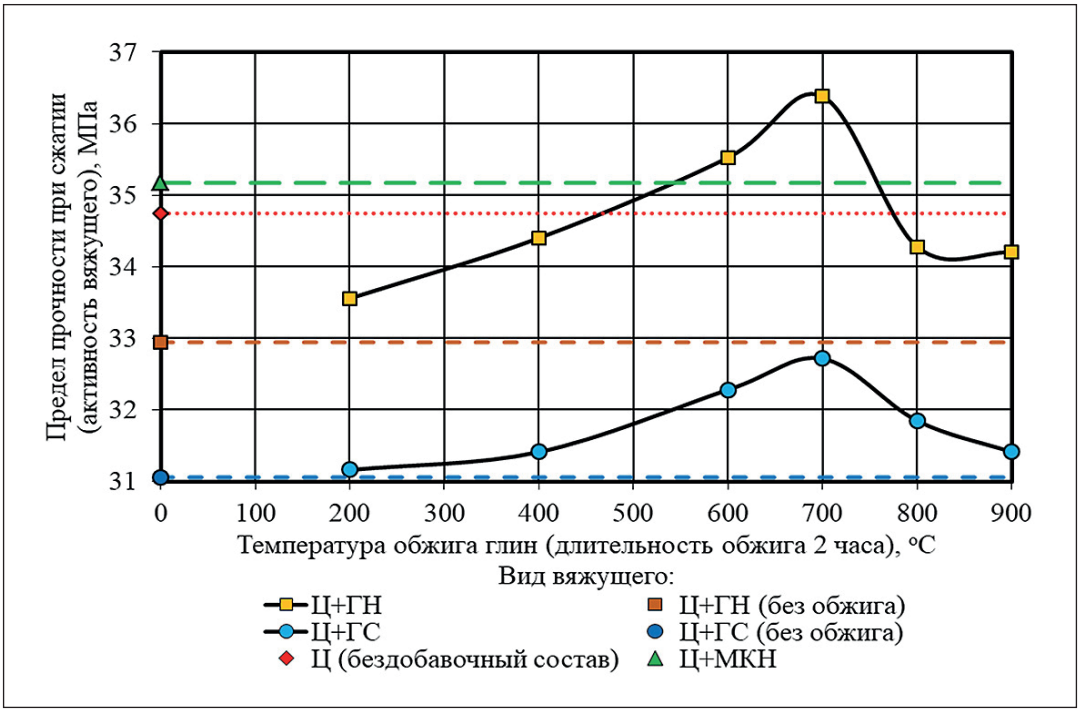

Рис. 6. **Влияние температуры обжига глин на активность смешанного цементного вяжущего (длительность обжига 2 часа)**

ность смешанного цементного вяжущего при варьировании температуры обжига осадочных пород на уровнях 200, 400, 600, 700, 800, 900°С. При этом длительность обжига на указанных температурных уровнях (продолжительность изотермической выдержки) была фиксированной и составляла 2 часа. Контрольным составом, помимо немодифицированного, являлась цементная система с добавкой метакаолина МКЖЛ-2 (МКН) производства ООО «Пласт-Рифей» (10% от массы вяжущего (Ц+МД) с удельной поверхностью 16 500 см^2/г. Результаты исследования приведены на рис. 6.

Установлено, что обжиг Никитской и Старошайговской глин позволяет повысить прочность при сжатии мелкозернистого бетона с 32,9 и 31,1 (для составов с добавками необожженных глин) до 33,6÷36,4 и 31,2÷32,7 МПа соответственно (рис. 6). При этом активность цементного вяжущего с добавками термоактивированной Никитской глины выше, чем в составах со Старошайговской глиной при любой температуре обжига в исследуемом диапазоне, что объясняется большим содержанием реакционноспособных глинистых минералов (каолинита и иллита) в фазовом составе первой глины по сравнению со второй.

Термическая обработка Старошайговской глины не позволяет получить смешанное цементное вяжущее с активностью, превышающей аналогичный показатель для портландцемента (индекс активности обожженной глины $K_{МД}$ = 0,90÷0,94 < 1). В то же время ряд составов с прокаленной Никитской глиной имеет прочность при сжатии, превышающую показатель немодифицированного состава. В частности, замена 10% портландцемента добавкой глины Никитского месторождения, обожженной при 600÷700°С, позволяет достичь активности смешанного вяжущего 35,5÷36,4 МПа, что выше активности портландцемента и смешанного вяжущего на основе портландцемента и метакаолина (рис. 6).

Таким образом, по результатам исследования установлен оптимальный температурный интервал обжига исследуемых полиминеральных глин, составляющий 600÷700°С, что согласуется с данными термического анализа по температурному диапазону дегидроксилирования основных реакционноспособных минералов – каолинита и иллита (рис. 2 и 3). Термоактивация глин в указанном диапазоне способствует получению минеральных добавок с наибольшими значениями индекса активности. В частности, добавки на основе прокаленной при 600÷700°С Никитской глины являются активными минеральными с индексом активности $K_{МД}$ = 1,02÷1,05 > 1, что превышает аналогичный показатель метакаолина МКЖЛ-2 ($K_{МД}$ = 1,01).

На втором этапе проведено исследование влияния добавок прокаленных смесей Никитской глины (как наиболее эффективной в цементных системах по результатам предыдущих исследований) и кар-

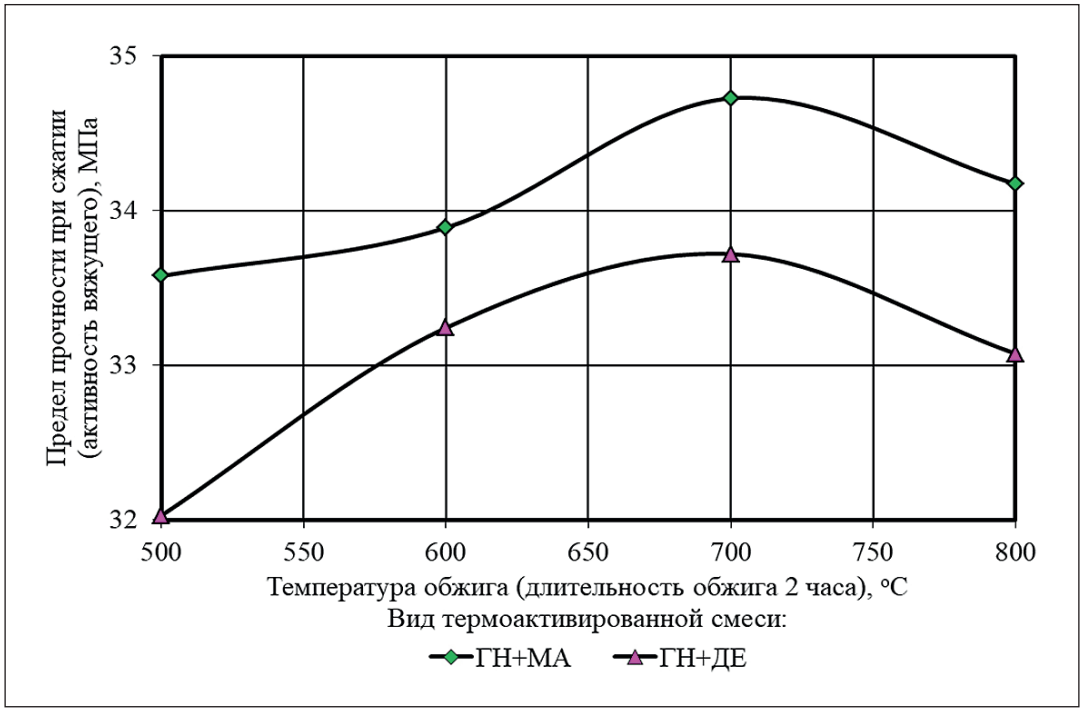

Рис. 7. **Влияние температуры обжига смесей Никитской глины и карбонатных пород на активность цементного вяжущего (длительность обжига 2 часа)**

бонатных пород (Атемарского мела и Ельниковского доломита) на активность цементного вяжущего при соотношении компонентов $^1/_1$ и варьировании температуры обжига осадочных пород на уровнях 500, 600, 700 и 800°С. При этом длительность обжига на указанных температурных уровнях (продолжительность изотермической выдержки) была фиксированной и составляла 2 часа. Результаты исследования приведены на рис. 7.

Установлено, что прочностные показатели цементных композитов с добавками термоактивированных смесей Никитской глины и Атемарского мела на 2,1÷5,0% выше, чем у составов с применением прокаленной композиции указанной глины и Ельниковского доломита при одной и той же температуре обжига смесей.

В составах с добавками прокаленных смесей глины и мела, а также глины и доломита наибольший индекс активности минерального модификатора достигнут при температуре термоактивации композиций 700°С – 1,00 и 0,97 отн. ед. соответственно. При этом при данной температуре обжига максимальная активность смешанного вяжущего, зафиксированная в составе с добавкой прокаленной смеси «Никитская глина + Атемарский мел» (34,7 МПа), равна аналогичному показателю портландцемента в бездобавочном составе (34,7 МПа, рис. 6) и на 4,7% ниже, чем у вяжущего с индивидуальной добавкой Никитской глины (36,4 МПа, рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенных экспериментальных исследований получены следующие результаты:

1) проведена оценка размолоспособности исходных глинистых и карбонатных пород по показателям удельной поверхности и гранулометрического состава полученных минеральных порошков;

2) раскрыты физико-химические процессы, протекающие при термообработке полиминеральных глин и карбонатных пород с использованием метода синхронного термического анализа;

3) установлено влияние состава и температуры обжига глинисто-карбонатных композиций на активность смешанного цементного вяжущего (ГОСТ 310.4) с определением индекса активности минерального модификатора;

4) выявлены взаимосвязи и закономерности в системе «состав модификатора – температура обжига глин и карбонатных пород – активность смешанного вяжущего», позволяющие оптимизировать рецептурно-технологические параметры получения минеральных добавок для достижения требуемого уровня прочностных характеристик цементных композитов.

По результатам исследования процессов дегидратации глинистых минералов с использованием метода синхронного термического анализа установлено, что оптимальная температура обжига глин Ни-

китского и Старошайговского месторождений находится в области 500÷800°С. Данному температурному диапазону соответствуют процессы начальной перестройки кристаллической структуры минералов каолинитовой и иллитовой групп, связанные с их дегидроксилированием, что способствует переходу указанных фаз в активную форму.

Результаты исследования влияния добавок обожженных глинисто-карбонатных композиций на активность цементного вяжущего подтвердили данные термического анализа. Установлено, что получению наиболее эффективных минеральных модификаторов способствует прокаливание глин и глинисто-карбонатных смесей при температуре 700°С. При данной температуре обжига замена 10% портландцемента добавкой термоактивированной Никитской глины позволяет достичь активности вяжущего, превышающей аналогичный показатель смешанного вяжущего на основе портландцемента и высококачественного метакаолина.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zhou M., Lu W., Song J., Lee G.C. Application of Ultra-High Performance Concrete in bridge engineering. *Construction and Building Materials*. 2018; 186: 1256–1267. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.036

2. Shin H.O., Yoo D.Y., Lee J.H., Lee S.H., Yoon Y.S. Optimized mix design for 180 MPa ultra-high-strength concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8: 4182–4197. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.027

3. Калашников В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов // Строительные материалы. 2016. № 1-2. С. 96–103.

4. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Чилин И.А. О подборе составов высококачественных бетонов с органоминеральными модификаторами // Строительные материалы. 2017. № 12. С. 58–63.

5. Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Рецептурно-технологическая эффективность осадочных пород различного состава и генезиса в цементных системах // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 1. С. 53–61. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61

6. Ghafari E., Costa H., Júlio E., Portugal A., Durães L. The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete. *Materials and Design*. 2014; 59: 1–9. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.051

7. Strokova V.V., Markova I.Yu., Markov A.Yu., Stepanenko M.A., Nerovnaya S.V., Bondarenko D.O., Botsman L.N. Properties of a composite cement binder using fuel ashes. *Key Engineering Materials*. 2022; 909: 184–190. https://doi.org/10.4028/p-tm4y4j

8. Nizina T.A., Ponomarev A.N., Balykov A.S., Korovkin D.I. Multicriteria optimization of the formulation of modified fine-grained fibre concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2018; 15: 333–346. https://doi.org/10.1504/IJNT.2018.094790

9. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Том 12, № 3. С. 130–139. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139

10. Тараканов О.В., Белякова Е.А. Влияние комплексных минеральных добавок на прочность и состав гидратации цементных материалов // Региональная архитектура и строительство. 2020. № 4(45). С. 46–52.

11. Фаликман В.Р., Соболев К.Г. «Простор за пределом», или как нанотехнологии могут изменить мир бетона. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. 2010. Том 2, № 6. С. 17–31.

12. Низина Т.А., Балыков А.С. Построение экспериментально-статистических моделей «состав – свойство» физико-механических характеристик модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 45 (64). С. 54–66.

13. Tironi A., Castellano C.C., Bonavetti V.L., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. *Construction and Building Materials*. 2014; 64: 215–221. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.065

14. Kocak Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. *Journal of Building Engineering*. 2020; 31: 101419. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101419

15. Chand G., Happy S.K., Ram S. Assessment of the properties of sustainable concrete produced from quaternary blend of portland cement, glass powder, metakaolin and silica fume. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021; 4: 100179. https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100179

16. Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакаолина для цементных бетонов // Строительные материалы. 2013. № 11. С. 54–56.

17. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D., Montel J.M. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*. 2009; 43: 322–330. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.009

18. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorrilonite. *Cement and Concrete Research*. 2011; 41: 113–122. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013

19. Гайфуллин А.Р., Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Влияние добавок глинитов в портландцемент на прочность при сжатии цементного камня // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7(59). С. 66–73. https://doi.org/10.5862/MCE.59.7

20. Володин В.В., Низина Т.А., Балыков А.С., Коровкин Д.И., Козлятников И.С., Башкаев Д.С., Григорьева А.А. Опыт применения обожженной глины в качестве минеральной добавки к цементным композитам // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всероссийской научно-технической конференции. Саранск: Издательство Мордовского университета, 2018. С. 36–42.

21. Lin R.-S., Wang X.-Y., Yi-Han. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2021; 305: 124799. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124799

22. Lollini F., Redaelli E., Bertolini L. Effects of portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2014; 46: 32–40. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.10.016

23. Celik K., Hay R., Hargis C.W., Moon J. Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2019; 197: 803–812. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.193

24. Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*. 2012; 42: 1579–1589. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006

25. Tang J., Wei S., Li W., Ma S., Ji P., Shen X. Synergistic effect of metakaolin and limestone on the hydration properties of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2019; 223: 177–184. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.059

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Балыков Артемий Сергеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, artbalrun@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-9087-1608

Низина Татьяна Анатольевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, nizinata@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-2328-6238

Володин Сергей Валерьевич – студент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, svolodin12@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2018-4487

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.02.2022; одобрена после рецензирования 30.03.2022; принята к публикации 04.04.2022.