

УДК 678.05

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СКОПА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

И.Л. Чулкова<sup>1</sup>, И.А. Селиванов<sup>2</sup>, В.Д. Галдина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «СибАДИ»,  
г. Омск, Россия

<sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Проектвенстрой»,  
Россия, Пермский край, г. Очер  
ver.galdina@yandex.ru

### АННОТАЦИЯ

**Введение.** Изучение процессов структурообразования цементных композиций и разработка эффективных технологий строительных материалов является актуальной задачей для строительного материаловедения. Успешной реализацией этой задачи может служить применение крупнотоннажного техногенного продукта целлюлозно-бумажных предприятий – скопа – в качестве волокнистого заполнителя в органоминеральных композициях. В статье проанализированы способы использования скопа при производстве строительных материалов. Цель работы заключалась в исследовании влияния добавки скопа на процессы структурообразования цементного камня методом количественного рентгенофазового анализа.

**Материалы и методы.** Органоминеральные композиции получали на основе портландцемента и скопа. Фазовые составы скопа, портландцемента и процессы структурообразования цементного камня в органоминеральных композициях изучали количественным рентгенофазовым анализом.

**Результаты.** Определены фазовые составы минеральных примесей скопа и целлюлозы, цемента, цементного камня и органоминеральных композиций двух составов, содержащих 25 и 75% мас. скопа в качестве заполнителя.

**Обсуждение и заключение.** Введение скопа в качестве заполнителя в органоминеральные композиции вызывает торможение процессов гидратации цемента. Присутствие скопа в твердеющей органоминеральной композиции приводит к изменению в составе и структуре цементного камня по сравнению с фазовым составом цементного камня без добавок. Результатом таких изменений является значительное увеличение количества кальцита, небольшое – ватерита и существенное уменьшение содержания портландита. Установлено, что эффективная совместная работа армирующего компонента скопа с цементной матрицей возможна при лимитированном количестве скопа в органоминеральных композициях.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** минеральный состав, органоминеральные композиции, рентгенофазовый анализ, скоп, структурообразование, фазовый состав, целлюлоза.

© И.Л. Чулкова, И.А. Селиванов, В.Д. Галдина



Контент доступен под лицензией  
Creative Commons Attribution 4.0 License.

# INFLUENCE OF THE SCOPE ADDITION ON THE STRUCTURE FORMATION OF THE CEMENT STONE BY THE METHOD OF QUANTITATIVE X-RAY PHASE ANALYSIS

I.L. Chulkova<sup>1</sup>, I. A. Selivanov<sup>2</sup>, V.D. Galdina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Siberian State Automobile and Highway University,  
Omsk, Russia

<sup>2</sup>Limited Liability Company «Proektvenstroy»,  
Ocher, the Perm region, Russia  
ver.galdina@yandex.ru

## ABSTRACT

**Introduction.** The processes of structure formation of cement compositions and the development of effective technologies of building materials is an urgent task for building material science. The use of large-scale man-made product of pulp and paper enterprises – osprey as a fibrous filler in organic and mineral compositions is the successful decision of the problem. The paper analyzes the ways of using osprey in the building materials' production. The aim of the research is to study the osprey influence on the processes of structure formation of cement stone by quantitative x-ray phase analysis.

**Materials and methods.** The organic and mineral compositions were obtained on the basis of portland cement and osprey. The authors studied the compositions' phase of osprey, portland cement and the processes of cement stone structure formation in organ and mineral compositions by quantitative x-ray phase analysis.

**Results.** The authors determined the compositions' phase of mineral impurities of osprey, cellulose, cement, cement stone, organic and mineral compositions and two compositions containing 25 and 75% by weight.

**Discussion and conclusions.** The osprey application as a filler in the organic and mineral composition causes inhibition of processes of cement hydration. The presence of osprey in the hardening organic and mineral composition leads to a change in the composition and structure of the cement stone in comparison with the phase composition of the cement stone without additives. The result of these changes is a significant increase in the amount of calcite, waterite and a significant decrease in the amount of portland. The authors establish that the effective joint work of the reinforcing component of the osprey with the cement matrix is possible with a limited amount of osprey in organic and mineral compositions.

**KEYWORDS:** mineral composition, organic and mineral compositions, x-ray phase analysis, osprey, structure formation, phase composition, cellulose.

© I.L. Chulkova, I. A. Selivanov, V.D. Galdina



Content is available under the license  
Creative Commons Attribution 4.0 License.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие строительного производства обуславливает необходимость создания эффективных высококачественных материалов, применение которых является экономически целесообразным и позволяет сократить энергетические затраты и расход сырьевых ресурсов. На предприятии ООО «Пермский картон» крупнотоннажным техногенным продуктом является скоп – осадок, образующийся при очистке технологических стоков при производстве бумаги и картона. Ежегодный выход скопа составляет 4,2 тыс. т (1,5 тыс. т в год по абсолютно сухому состоянию). Использование скопа в основном производстве нецелесообразно вследствие ухудшения качества готовой продукции и снижения производительности формующего оборудования, поэтому на предприятии утилизируется лишь незначительная часть скопа. Остальное количество скопа вывозится в отвалы. Вывоз и хранение скопа в отвалах обходится ежегодно в крупную сумму денег и загрязняет окружающую среду, поэтому актуальны исследования, направленные на разработку технологий по использованию скопа при производстве высококачественных экологически чистых и дешёвых строительных материалов и изделий.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что скоп, как и другие отходы целлюлозно-бумажного производства, может быть применен при производстве керамических, теплоизоляционных и акустических материалов и изделий, для изготовления древесноволокнистых плит и плит несъёмной опалубки, в качестве компонента бетонной смеси для повышения ее удобоукладываемости и снижения коэффициента теплопроводности. Физические и химические свойства скопа, существующие способы и технологии его утилизации для изготовления материалов

строительного назначения отражены в работах<sup>1</sup> [1, 2, 3].

Отходы производства целлюлозно-бумажных комбинатов по составу и физическим свойствам сходны с древесным сырьем, используемым для изготовления материалов на основе древесно-цементной смеси. В работе<sup>2</sup> изучены свойства древесно-цементных материалов с заполнителями из деревоотходов: скопа, коры, отсева при их различном сочетании и соотношении. Наибольшую прочность при сжатии 4,48 МПа имеют образцы материала с заполнителем в виде смеси скопа и отсева, взятых в процентном соотношении 75/25, что превосходит наименьшее значение конструкционного арболита класса В 3,5 на 27%.

Использование гранулированного органического сырья на основе торфа в качестве заполнителя легких бетонов позволяет значительно улучшить его звукоизолирующие свойства во всех диапазонах звуковых волн за счет формирования направленно изменяемой структуры, а также вследствие повышенной пористости самого органического материала, его природы и волокнистого строения растительного сырья [4].

Возможность использования скопа в качестве вспучивающей и выгорающей добавки в производстве искусственных пористых заполнителей – керамзитового и аглопоритового гравия – рассмотрена в работах [5, 6]. Применение скопа как опудривающей добавки при получении керамзита позволяет увеличить интервал вспучивания глинистого сырья на 30 – 60 °С и понизить насыпную плотность керамзита на 60 – 100 кг/м<sup>3</sup> [7].

Волокнистая структура скопа, а также незначительное количество в составе минеральных примесей, определяет одно из направлений его применения в качестве волокнистого заполнителя при изготовлении теплоизоля-

<sup>1</sup> Наназашвили И.Х. Строительные материалы из древесно-цементной композиции. Л. : Стройиздат, 1990. 415 с.

<sup>2</sup> Копарев В. С. Перспективы использования скопа в качестве сырья для производства древесно-цементной композиции // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика : сб. науч. тр. международной науч.-практ. конференции. Воронеж, 2014. Т. 2. № 3. С. 92–95.

ционных материалов и изделий<sup>3, 4, 5</sup> [8] и декоративно-акустических материалов<sup>6</sup>. Приводимые в литературе составы композиций для теплоизоляционных материалов существенно различаются по виду вяжущего вещества и содержанию компонентов.

Так, в патенте<sup>7</sup> в качестве сырьевых компонентов для теплоизоляционных материалов используют гипсовый шлам производства молочной кислоты и осадок после брожения, а также опилки или скоп в соотношении компонентов 1:3:6 по массе в перерасчёте на сухое вещество. Прочность теплоизоляционных изделий при изгибе составляет 4,8 – 5,4 МПа.

По изобретению<sup>8</sup> для изготовления теплоизоляционного материала рекомендована смесь, включающая, % мас.: скоп 52 – 58,5, кремнефтористый натрий 3,5 – 4,5, вспученный перлитовый песок 16,3 – 19,0, диаммоний фосфат 4,0 – 6,0, гидрофобизатор 0,005 – 0,015 и активный ил 12,0 – 24,0.

В России была внедрена технология изготовления теплоизоляционного материала следующего состава, % мас.: скоп 30 – 50, вспученный перлит 30 – 50, битум с диспергантом

20, 5% фтористый натрий 5%, диаммоний фосфат 33% [8].

Разработана сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала, которая содержит, мас. %: жидкое стекло 16 – 20, зола теплоэлектростанций 64 – 68, скоп 9 – 13<sup>9</sup>.

Сырьевая смесь для изготовления декоративно-акустического материала включает, % мас.: гипс 38 – 45, скоп 27 – 42, пенообразователь 0,05 – 0,25, поливинилацетатная дисперсия 2 – 6, раствор серной кислоты 1 – 2, вода – остальное<sup>10</sup>.

Рекомендована технология производства твёрдых и мягких древесно-волоконистых плит, предусматривающая содержание скопа от 5 до 30% при производстве твёрдых плит и от 10 до 50% мас. при производстве мягких плит. Введение скопа в композицию для изготовления мягких плит приводит к повышению их пластичности и прочностных свойств [9]. Содержание скопа в количестве 50 – 65% мас. при изготовлении пресс-композиций при повышенной температуре позволяет повысить прочность изделий при статическом изгибе в 4 раза<sup>11</sup>.

---

<sup>3</sup> Патент РФ № 2095328 С1 МПК6 C04B28/14, B32B13/08. Состав для изготовления изделий из отходов производства молочной кислоты / Л.В. Новинюк, Д.А. Береженко; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот и красителей; заявка № 94041955/08 от 21.11.1994, опубл. 10.11.1997. Бюл. № 6. 4 с.

<sup>4</sup> Патент РФ № 1079645 А C04B43/02, 43/12. Масса для изготовления теплоизоляционного материала / О.Ш. Кикава, Б.К. Байков, С.М. Нейман, Н.С. Шекина, М.А. Кочеткова, А.И. Волков, З.О. Матвеева, Ю.И. Черноусов; заявитель и патентообладатель Центральная научно-исследовательская лаборатория «Мособлстрой ЦНИЛ» Главмособлстроя; заявка № 3424417/29-33 от 15.04.1982, опубл. 15.03.1984. Бюл. № 10. 10 с.

<sup>5</sup> Патент РФ № 1435567 А1 C04B28/26, 18/06. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала / А.К. Гармуте, Б.А. Валинчене; заявитель и патентообладатель Литовский научно-исследовательский институт строительства и архитектуры; заявка № 4229347/29-33 от 13.04.1987, опубл. 07.11.1988. Бюл. № 41. 4 с.

<sup>6</sup> Патент РФ № 1217840 А C04B28/14. Сырьевая смесь для изготовления декоративно-акустического материала / Е.С. Фирскин, О.Ш. Кикава, Т.Е. Кобидзе, В.М. Косарев, М.А. Кочеткова, А.П. Меркин, Л.Б. Меньшиков, Б.М. Румянцев, Ю.Н. Савин; заявитель и патентообладатель Центральная научно-исследовательская лаборатория «Мособлстрой-ЦНИЛ»; заявка № 3825631/29-33 от 19.11.1984, опубл. 15.03.1986. Бюл. № 10. 6 с.

<sup>7</sup> Патент РФ № 2095328 С1 МПК6 C04B28/14, B32B13/08. 4 с.

<sup>8</sup> Патент РФ № 1079645 А C04B43/02, 43/12. 10 с.

<sup>9</sup> Копарев В. С. Перспективы использования скопа в качестве сырья для производства древесно-цементной композиции // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика : сб. науч. тр. международной науч.-практ. конференции. Воронеж, 2014. Т. 2. № 3. С. 92–95.

<sup>10</sup> Патент РФ № 2095328 С1 МПК6 C04B28/14, B32B13/08. Состав для изготовления изделий из отходов производства молочной кислоты / Л.В. Новинюк, Д.А. Береженко; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот и красителей; заявка № 94041955/08 от 21.11.1994, опубл. 10.11.1997. Бюл. № 6. 4 с.

Согласно изобретению<sup>12</sup> композиция для производства волокнистых плит содержит скоп и макулатурное волокно, что позволяет утилизировать макулатуру и увеличить содержание скопа в композиции плит до 85%, а также получить прочные и пластичные плиты и сократить время их изготовления.

Уменьшение коэффициента теплопроводности бетона достигается путём введения в бетонную смесь, используемую для изготовления ограждающих панелей различного назначения, скопа при следующем соотношении компонентов в частях по массе: цемент 0,4 – 3; скоп 1 – 1,2; вода 3 – 4; гипс 0,3 – 3. Полученные изделия уплотняют и выдерживают 28 сут до набора оптимальной прочности<sup>13</sup>.

В составе композиционных материалов скоп может быть использован не только как волокнистый армирующий компонент, но и в качестве материала, обладающего связующей способностью и сорбционными свойствами [1, 2, 3, 10, 11]. Вяжущая способность скопа обусловлена его химическим строением и адгезионными свойствами. Вяжущие свойства проявляются при высыхании системы «скоп-вода», когда волокна скопа сближаются и переплетаются между собой. При этом за счёт клеящей способности лигнина возникают жёсткие связи между отдельными волокнами целлюлозы. Кроме того, лигнин является поверхностно-активным веществом, улучшающим смачивание и адгезию скопа к гидрофильным поверхностям [12]. Активность волокон целлюлозы, которые составляют основную массу вещества скопа, определяет высокую адгезию продуктов гидратации цементного вяжущего к их поверхности.

Степень взаимодействия волокон скопа с цементным камнем, а также влияние скопа на структурообразование цементной композиции определяют возможность использования скопа как компонента при производстве материалов строительного назначения. Однако

отдельные химические и минеральные компоненты из состава скопа могут оказать негативное влияние на процессы гидратации цемента. Вопросы, связанные с изучением процессов структурообразования органоминеральных композиций со скопом в качестве заполнителя как компонента растительного происхождения изучены недостаточно и представляют значительный научный и практический интерес. Выявление особенностей структурообразования и формирования свойств цементного камня в присутствии скопа как заполнителя позволит обоснованно назначать его содержание в составах органоминеральных композиций.

Цель работы заключалась в исследовании влияния добавки скопа на процессы структурообразования цементного камня методом количественного рентгенофазового анализа.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления органоминеральных композиций были использованы скоп предприятия ООО «Пермский картон» и портландцемент предприятия ООО «Горнозаводскцемент» ЦЕМ I 42,5 Н, соответствующий требованиям ГОСТ 31108–2016.

Скоп образуется в виде осадка при промывке технологического оборудования в процессе формирования бумажной массы. Ранее выполненными исследованиями было показано [1, 2, 3, 10], что состав скопа, поступающего с очистных установок ООО «Пермский картон», относительно стабилен. Скоп имеет влажность около 300% мас., pH = 5,9 – 6,5. Дисперсная фаза скопа представлена волокнами целлюлозы (75–90% по объёму) с примесями лигнина, карбонатов натрия, калия, магния и кальция, а также небольшого количества фосфатов и нитратов этих же металлов. Содержание минеральной составляющей – около 0,5 % мас.

Гранулометрический состав и структуру скопа исследовали при помощи оптической микроскопии на поляризационном микроскопе

<sup>11</sup> Патент РФ № 1079645 А С04В43/02, 43/12. Масса для изготовления теплоизоляционного материала / О.Ш. Кикава, Б.К. Байков, С.М. Нейман, Н.С. Щекина, М.А. Кочеткова, А.И. Волков, З.О. Матвеева, Ю.И. Черноусов; заявитель и патентообладатель Центральная научно-исследовательская лаборатория «Мособлстрой ЦНИЛ» Главмособлстроя; заявка № 3424417/29-33 от 15.04.1982, опубл. 15.03.1984. Бюл. № 10. 10 с.

<sup>12</sup> Патент РФ № 1435567 А1 С04В28/26, 18/06. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала / А.К. Гармуте, Б.А. Валинчене; заявитель и патентообладатель Литовский научно-исследовательский институт строительства и архитектуры; заявка № 4229347/29–33 от 13.04.1987, опубл. 07.11.1988. Бюл. № 41. 4 с.

<sup>13</sup> Патент РФ № 1217840 А С04В28/14. Сырьевая смесь для изготовления декоративно-акустического материала / Е.С. Фирскин, О.Ш. Кикава, Т.Е. Кобидзе, В.М. Косарев, М.А. Кочеткова, А.П. Меркин, Л.Б. Меньшиков, Б.М. Румянцев, Ю.Н. Савин; заявитель и патентообладатель Центральная научно-исследовательская лаборатория «Мособлстрой-ЦНИЛ»; заявка № 3825631/29-33 от 19.11.1984, опубл. 15.03.1986. Бюл. № 10. 6 с.



МИН-8. Образцы скопа готовили в виде петрографических шлифов и иммерсионных препаратов. Степень помола определяли в соответствии с ГОСТ 14363.4–89.

Влияние скопа как заполнителя в органоминеральных композициях на процессы структурообразования цементного камня изучали при проведении количественного рентгенофазового анализа (РФА) исходных материалов и продуктов твердения их композиций. Для исследования были подготовлены гомогенизированные порошки с размером зерен мельче 63 мкм путем растирания в агатовой ступке агатовым пестиком предварительно спрессованных и твердевших в эксикаторе в течение 28 сут образцов-шайб разных исходных составов. Образцы-шайбы диаметром 5 см из скопа и органоминеральных композиций получали методом прессования при уплотняющем давлении 20 МПа. Образцы цементного камня получали из теста нормальной густоты. Органоминеральные композиции исследовали двух составов. Влажность скопа при изготовлении образцов из органоминеральных смесей составляла 300% мас. Состав 1 содержал 75 % мас. цемента и 25% мас. скопа, состав 2 – 25 % мас. цемента и 75% мас. скопа. При влажности скопа 300% содержание волокон целлюлозы в составах 1 и 2 в пересчете на сухое вещество составляло соответственно 7,69 и 20,00 мас. %.

Дифракционный экспериментальный материал для исследований получен на рентгеновской станции ARL 9900 WorkStation с использованием  $\text{Co}$ -излучения в интервале углов дифракции  $2\Theta = 8^\circ, 80^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . Рентгенометрическая диагностика кристаллических минеральных компонентов – качественный рентгенофазовый анализ проводилась на основе базы дифракционных данных PDF-2 с использованием программы Crystallographica Search-Match (OxfordCryosystems). Количественный РФА в варианте полнопрофильного анализа проводился с применением программы DDMv.1.95e с использованием алгоритма Derivative Difference Minimization (минимизация производной разностной кривой) [12].

Применение этого алгоритма при полнопрофильном количественном РФА позволяет не уточнять параметры линии фона. Такой подход наиболее целесообразен в случае сложноструктурированной линии фона рентгенограммы. В качестве структурных моделей кристаллических фаз использовались данные из международной базы структурных данных неорганических веществ Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Процессы гидратации цемента оценивали по содержанию образовавшихся кристаллических фаз – портландита, кальцита, ватерита и гипса и количеству негидратированных клинкерных минералов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам определения реологических, технологических и физико-механических свойств скопа при изготовлении строительных материалов и изделий на его основе рекомендована влажность скопа не более 300% мас. [1, 2, 3, 10]. При влажности 300% мас. скоп представляет собой высококонцентрированную однородную водную дисперсию без водоотделения (вода адсорбирована волокнами целлюлозы). Дальнейшее удаление влаги из скопа технологически и экономически нецелесообразно, так как ухудшается однородность смеси при перемешивании скопа с цементом и повышаются энергозатраты на сушку. Поэтому в экспериментальных исследованиях использован скоп с влажностью 300% мас. и плотностью  $470 \text{ кг/м}^3$ . Твердая фаза водной дисперсии состоит из волокон целлюлозы длиной 150 – 250 мкм, толщиной до 5 мкм (рисунок 1). Степень помола скопа равна 60 – 63° по шкале Шоппер-Риглера.

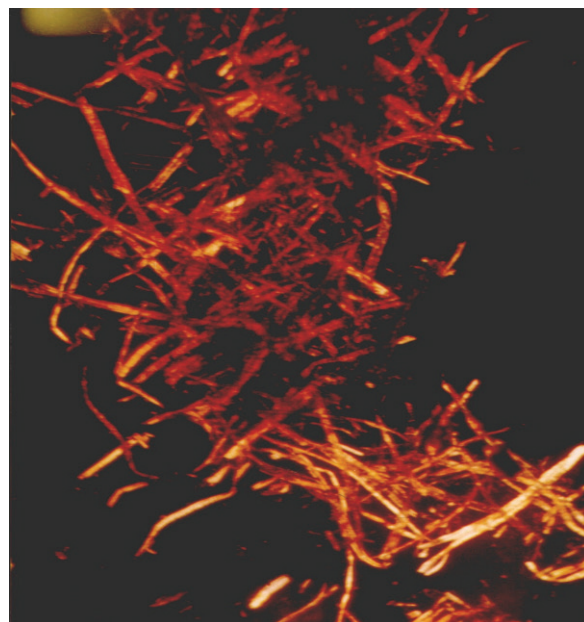


Рисунок 1 – Структура скопа под микроскопом, увеличение 200 $\times$

Figure 1 – Pattern skop under a microscope, 200 $\times$

Неорганический остаток после прокаливания образца целлюлозы имеет следующий хи-

мический состав, % мас.:  $\text{SiO}_2$  – 3,470;  $\text{CaO}$  – 2,040;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,294;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,128;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,220;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,734;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,273;  $\text{TiO}_2$  – 0,107;  $\text{MgO}$  – 0,735;  $\text{SO}_3$  – 0,707;  $\text{Cl}$  – 0,263. Потери при прокаливании составляют 88,96% и относятся к органогенным элементам целлюлозы –  $\text{C}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{H}$ . Следовательно, количество минеральных примесей в образце целлюлозы составляет 11,04% мас. Особенностью скопа предприятия ООО «Пермский картон» является невысокое содержание в его химическом составе каолина, являющегося антикоагулянт.

Рентгенометрическая диагностика рентгенограммы целлюлозы показала, что в ее составе присутствуют минеральные примеси –  $\alpha$ -кварц, кальцит, каолинит, доломит и полевошпат, отнесенный к альбиту. Результаты количественного РФА представлены на рисунке 2 в виде полнопрофильной диаграммы.

Известно, что увеличение реакционной способности целлюлозы зависит от уменьшения степени ее кристалличности [13]. На рентгенограмме исследуемого образца целлюлозы имеется узкий пик в области  $2\theta = 26$  град. Ширина сигнала на рентгенограмме при  $2\theta \approx 26$  град характеризует степень кристалличности

целлюлозы [14]. На основе рентгенографических данных содержание кристаллической компоненты в целлюлозе определяли методом Сигала [15] по формуле

$$X_{CR} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}},$$

где  $X_{CR}$  – степень кристалличности, отн. ед.;  $I_{200}$  – интенсивность максимальная, соответствующая кристаллической фазе целлюлозы, отн. ед.;  $I_{AM}$  – интенсивность, соответствующая аморфной фазе целлюлозы, отн. ед.

Используя разностную кривую на полнопрофильной диаграмме целлюлозы, которая представляет собой дифракционный профиль целлюлозы «очищенной» от дифракционных отражений кристаллических минеральных примесей (см. рисунок 2), получили значение степени кристалличности исследуемого образца целлюлозы по Сигалу, равное  $X_{CR} = 0,53$  (рисунок 3). Таким образом, целлюлоза, содержащаяся в скопе, почти наполовину состоит из аморфного, потенциально, высокорекреационного материала.

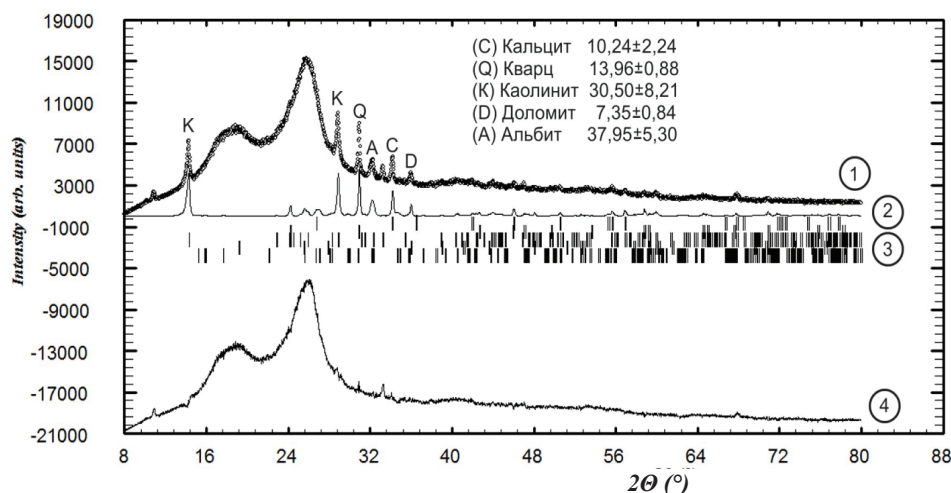


Рисунок 2 – Количественный рентгенофазовый анализ минеральных примесей целлюлозы. Цифрами обозначены: 1 – экспериментальная дифракционная кривая; 2 – расчетная дифракционная кривая; 3 – маркеры угловых положений отражений всех минеральных компонентов; 4 – разностная кривая = «эксперимент – расчет»

Figure 2 – Quantitative X-ray analysis of the cellulose chats. By numerals are marked out: 1 – experimental diffraction curved line; 2 – rated diffraction curved line; 3 – labels of angular reflexes of all mineral reductants; 4 – differential curved line = «experiment – calculation»

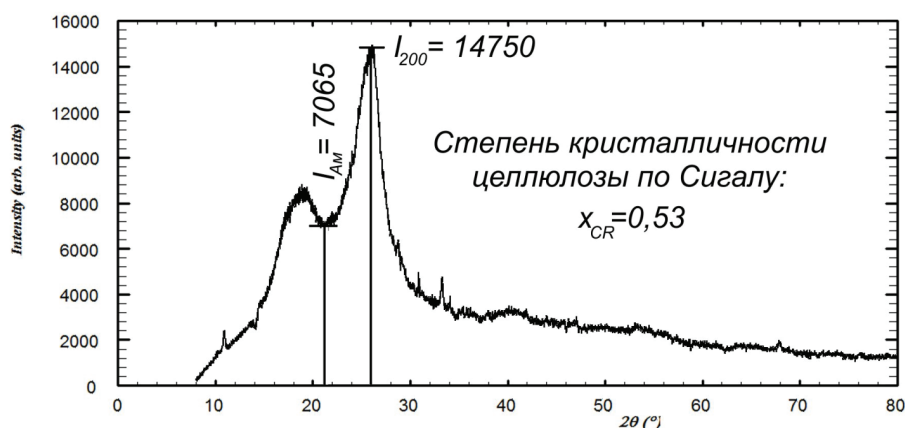


Рисунок 3 – Определение степени кристалличности образца целлюлозы по Сигалу

Figure 3 – Crystalline definition of the cellulose formation by Sigal

Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства ОАО «Горнозаводскцемент» имел следующий химический состав, % мас.:  $\text{SiO}_2$  – 24,53;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6,88;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,52;  $\text{CaO}$  – 55,73;  $\text{MgO}$  – 5,43;  $\text{SO}_3$  – 2,19;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,19; прочее – 1,25.

Основная причина аналитических сложностей при проведении количественного РФА цемента заключается в наложении рентгеновских отражений основных минеральных фаз портландцемента –  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{b-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ . Из-за этого единственный способ количественного РФА, а зачастую и обычной рентгенометрической диагностики, является полнопрофильный количественный РФА, имеющий в своей основе расчетное моделирование дифракционной кривой изучаемого материала.

Рентгенометрическая диагностика минеральных фаз образца портландцемента показала, что в его составе присутствуют клинкерные минеральные компоненты – трехкальциевый силикат (алит)  $\text{C}_3\text{S}$ , двухкальциевый силикат (белит)  $\text{b-C}_2\text{S}$ , трехкальциевый алюминат (алюминат)  $\text{C}_3\text{A}$  и четырехкальциевый алюмоферрит (целит)  $\text{C}_4\text{AF}$ , а также ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , двухводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и кальцит  $\text{CaCO}_3$ . Структурные данные по этим фазам взяты из базы ICSD –  $\text{C}_3\text{S}$  триклинный (4331-ICSD),  $\text{b-C}_2\text{S}$  (81096-ICSD),  $\text{C}_4\text{AF}$  (9197-ICSD), ангидрит (68592-ICSD), гипс (2057-ICSD), кальцит (18164-ICSD), а данные для ромбической модификации  $\text{C}_3\text{A}$  взяты из Crystallography Open Database (URL <http://www.crystallography.net/cod/2108392.html>).

Все значимые отражения на рентгенограмме были описаны расчетными дифракцион-

ными профилями. Для более адекватного описания рентгенограммы были приняты во внимание описанные в литературе неоднократные факты обнаружения в цементных клинкерах высокотемпературного полиморфа двухкальциевого ортосиликата –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  [16].

Результаты количественного РФА портландцемента представлены на рисунке 4, цементного камня в возрасте 28 сут при твердении в нормальных условиях – на рисунке 5.

Бездобавочный цементный камень как продукт гидратации портландцемента представлен портландитом, продуктами его карбонизации – кальцитом и ватеритом, и гипсом, который является продуктом гидратации ангидрита. В цементном камне содержатся также негидратированные клинкерные компоненты в количестве  $50,99 \pm 5,42\%$ . Степень гидратации цемента к возрасту 28 сут составила примерно 49,01%. Как следует из данных рисунка 5, к возрасту 28 сут  $\text{C}_3\text{A}$  полностью прогидратировал,  $\text{C}_3\text{S}$  – на 60,9%,  $\text{b-C}_2\text{S}$  – на 41,2% и  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  – на 26,8%. Гидратации целита не наблюдается. Продуктом гидратации силикатной составляющей цемента является также тоберморитоподобный гидросиликат  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , линии которого перекрываются на рентгенограммах линиями негидратированных минералов клинкера.

Для проведения количественного РФА использовались вышеописанные структурные данные клинкерных компонентов, а также кальцита и гипса. Кроме этого, использованы структурные данные для портландита (202233-ICSD) и ватерита (0019866-AMCSD) из American Mineralogist Crystal Structure



Database (URL:<http://www.rruf.geo.arizona.edu>).

Органоминеральные композиции «портландцемент–целлюлоза» представлены двумя составами. Состав 1 содержал 75 % мас. цемента и 25% мас. скопа, состав 2 – 25 % мас. цемента и 75% мас. скопа. Результаты количественного РФА цементного камня в составах органоминеральных композиций в возрасте

28 сут при твердении в нормальных условиях приведены на рисунках 6 и 7.

Процесс гидратации цемента в органоминеральной композиции состава 1 протекает несколько иначе, чем в бездобавочном цементном камне и следующим образом: продуктом гидратации  $C_3S$  и  $b-C_2S$  является портландит, а продуктами его карбонизации – кальцит и

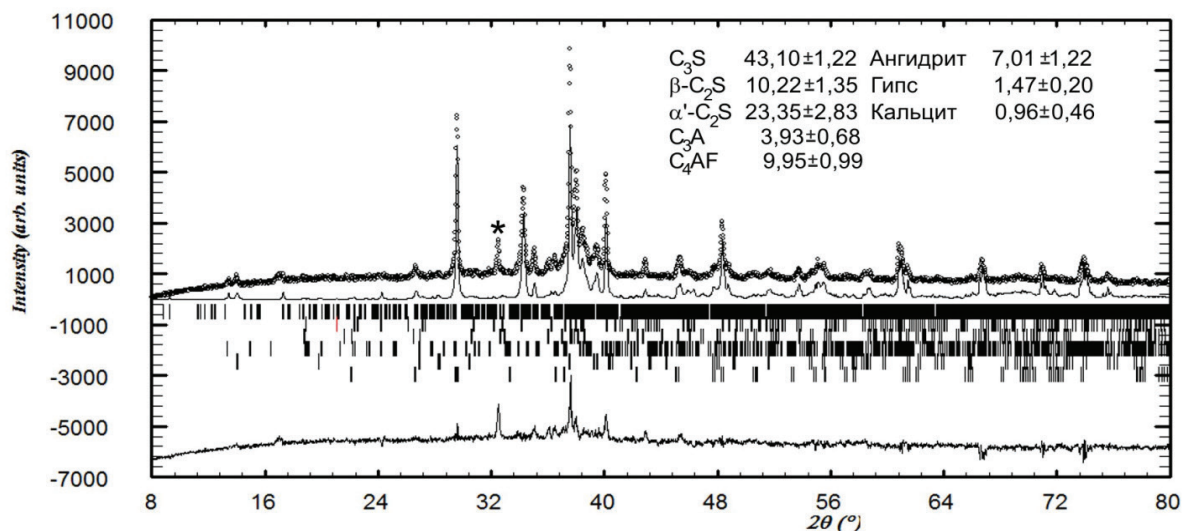


Рисунок 4 – Количественный рентгенофазовый анализ портландцемента. Звездочкой обозначено отражение от подложки препарата – кюветы из прессованной борной кислоты

Figure 4 – Quantitative X-ray analysis of portland cement

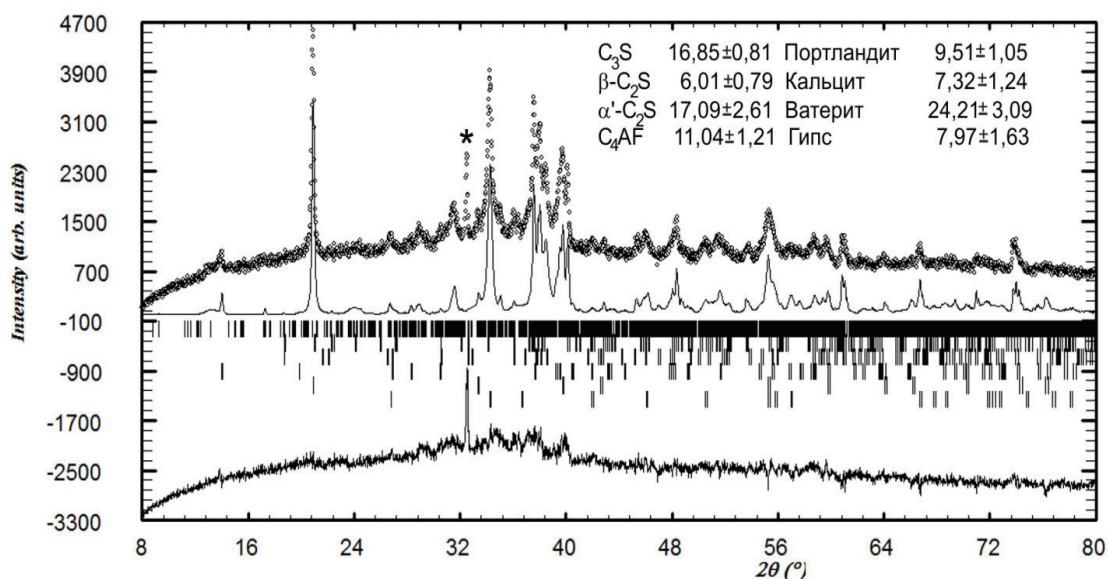


Рисунок 5 – Количественный рентгенофазовый анализ цементного камня в возрасте 28 сут. Звездочкой обозначено отражение от подложки препарата

Figure 5 – Quantitative X-ray analysis of the cement rock while 28 days. The sprocket wheel marks out reflex from a specimen emulsion carrier

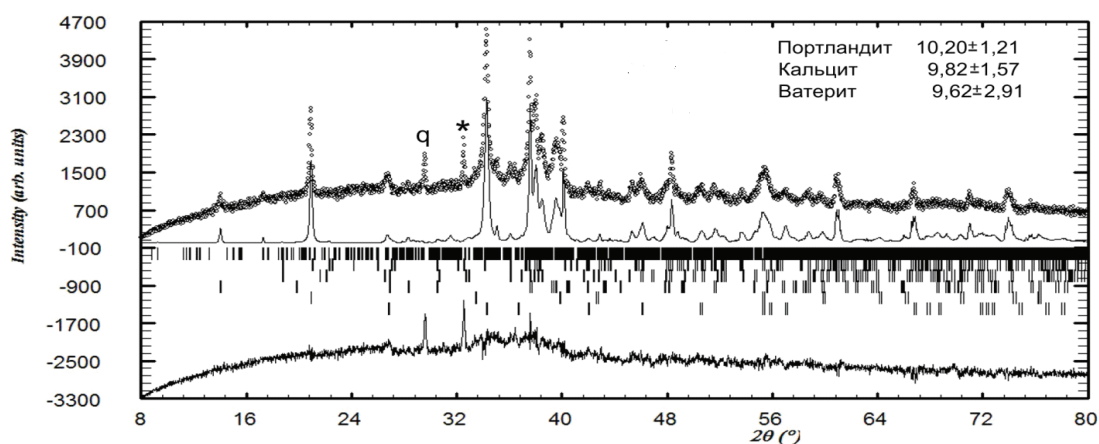


Рисунок 6 – Количественный рентгенофазовый анализ органоминеральной композиции состава 1, включающей 75 % мас. цемента и 25% мас скопа. Звездочкой обозначено отражение от подложки препарата

Figure 6 – Quantitative X-ray analysis of the 1 organic and mineral composition, 75 % mas. cement and 25 % mas. skop. By a sprocket wheel it is marked out reflex from a specimen emulsion carrier

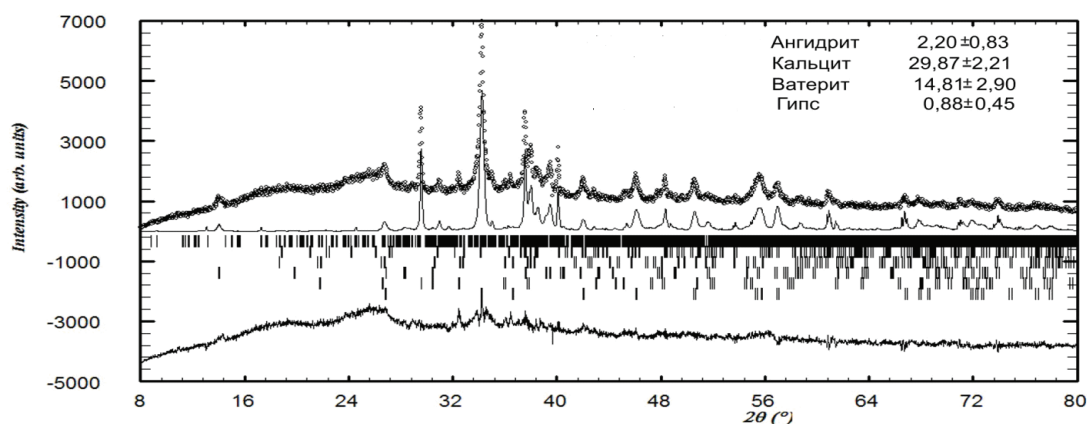


Рисунок 7 – Количественный рентгенофазовый анализ органоминеральной композиции состава 2, включающей 25 % мас. цемента и 75% мас скопа. Звездочкой обозначено отражение от подложки препарата

Figure 7 – Quantitative X-ray analysis of the 2 organic and mineral composition, 25 % mas. cement and 75 % mas. skop. By a sprocket wheel it is marked out reflex from a specimen emulsion carrier

ватерит (см. рисунок 6). Содержание негидратированных клинкерных минералов в цементном камне составляет  $52,25 \pm 6,41\%$ , степень гидратации цемента –  $47,75 \pm 6,41\%$ . При этом полностью гидратирует быстротвердеющий  $C_3A$ ,  $C_3S$  гидратирует на  $60,46\%$ ,  $b-C_2S$  – на  $46,47\%$ ,  $\alpha'-C_2S$  – на  $35,03\%$ .

Гидратация цемента в органоминеральной композиции состава 2 протекает значительно медленнее, чем в бездобавочном цементном камне и в органоминеральной композиции состава 1. Это выражается в образовании ангидрита, кальцита, ватерита, гипса и отсутствии портландита, а также иной концентрации непрореагировавших с водой клинкерных минералов.

Содержание негидратированных клинкерных минералов в цементном камне составляет  $69,53 \pm 6,72\%$ , а степень гидратации цемента  $30,47 \pm 6,72\%$ . Полностью гидратирует  $C_3A$ ,  $C_3S$  на –  $39,9\%$ ,  $b-C_2S$  – на  $41,2\%$ , гидратации  $\alpha'-C_2S$  и  $C_4AF$  не наблюдается.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав затвердевшей органоминеральной композиции состава 1 и бездобавочного цементного камня отличаются. Из полученных количественных данных следует, что имеет место процесс торможения гидратации. Это проявилось в различных концентрациях продуктов гидратации, негидратированных клинкерных минералов и степени гидратации цемента.

Еще более интересная картина гидратационных процессов обнаружилась в затвердевшей органоминеральной композиции состава 2. На рентгенограмме этой композиции, показанной на рисунке 7, отсутствуют отражения портландита как естественного продукта гидратации высококальциевых ортосиликатов –  $C_3S$  и  $b-C_2S$ . При этом в достаточном количестве присутствуют продукты его карбонизации – кальцит и ватерит. Для цементного камня характерны высокое содержание негидратированных клинкерных минералов и низкая степень гидратации цемента. Увеличение содержания скопа в органоминеральной композиции состава 2 до  $75\%$  мас. способствует замедлению процессов гидратации цемента вследствие экранирования зерен цемента органической составляющей скопа.

На основании полученных результатов рентгеновских исследований можно сделать вывод, что введение в цемент скопа с достаточно высокой концентрацией реакци-

онно-активной аморфной фазы целлюлозы способствует торможению гидратационных процессов. Замедление гидратационных процессов приводит к уменьшению содержания кристаллических фаз и образованию аморфно-кристаллической структуры, которая присуща гидросиликатам [17, 18].

Кроме этого, присутствие целлюлозы в твердеющей органоминеральной композиции приводит к определенным отличиям в реализации процессов карбонизации портландита (рисунок 8). При уменьшении количества цемента в составе органоминеральной композиции от  $75$  до  $25\%$  по массе (соответственно увеличению количества скопа от  $25$  до  $75\%$  мас.) наблюдается постепенное изменение фазового состава цементного камня. Результатом такого изменения является значительное увеличение количества кальцита, небольшое – ватерита и существенное уменьшение содержания портландита.

Обнаружение в затвердевшем составе 2 небольших количеств ангидрита и гипса, по-видимому, может являться следствием влияния слабокислотной природы целлюлозы на процессы их диссоциации.

Следует полагать, что для снижения отмеченного негативного влияния целлюлозы на гидратационное фазообразование цементного камня в органоминеральных композициях, предпочтительно использование слабо-реакционной целлюлозы. Это возможно при направленном повышении степени ее кристалличности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ является универсальным применительно к исследованию композиционных материалов, состоящих из органических и неорганических компонентов. Он позволил детально исследовать техногенный продукт скоп, портландцемент и органоминеральные композиции на их основе, обеспечивая при этом качественную идентификацию фаз и определение количественного фазового состава цементного камня в органоминеральных композициях.

На основе рентгенографических данных установлены фазовый состав минеральных примесей скопа и степень кристалличности целлюлозы, определяющая ее реакционную способность. Волокна целлюлозы, составляющие основную массу вещества скопа, достаточно активны, что определяет высокую адгезию продуктов гидратации цементного вяжущего к их поверхности, и будет способ-

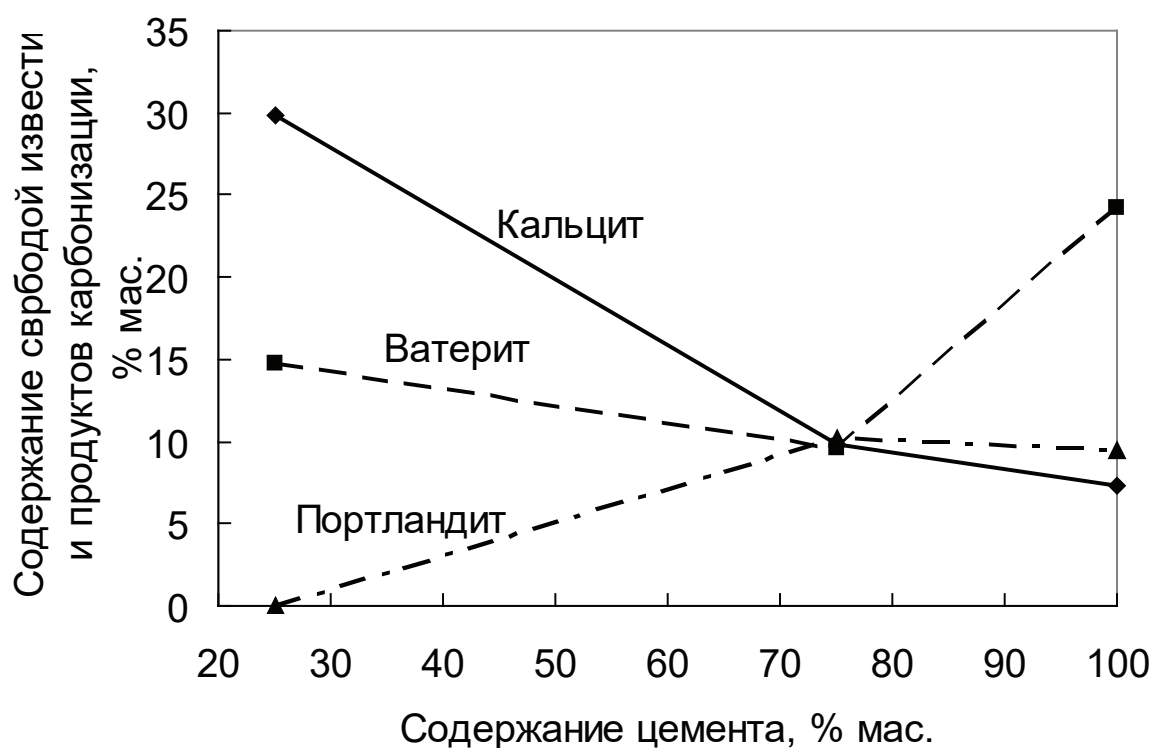


Рисунок 8 – Зависимость содержания портландита и продуктов его карбонизации от содержания цемента в органоминеральной композиции

Figure 8 – Dependence of the content portlandit and carbonisation from the cement content in organic and mineral compositions

ствовать повышению пределов прочности на растяжение и изгиб органоминеральных композиций.

Изучение процессов структурообразования цементного камня методом количественного рентгенофазового анализа показало, что при введении скопа как заполнителя в органоминеральную композицию имеет место тенденция торможения процессов гидратации цемента. Некоторые отличия в составе и структуре цементного камня по сравнению с бездобавочным цементным камнем наблюдаются при 25%-ном содержании скопа в органоминеральной композиции, связанные со значительным уменьшением количества ватерита. При введении в органоминеральную композицию скопа в количестве 75% по массе установлены значительные изменения в составе и струк-

туре цементного камня по сравнению с фазовым составом цементного камня без введения органического заполнителя. Эти изменения обусловлены отсутствием на рентгенограммах портландита, уменьшением количества ватерита и увеличением продукта карбонизации портландита – кальцита в твердеющей органоминеральной композиции. Замедление гидратационных процессов цемента в составе органоминеральных композиций приводит к уменьшению содержания кристаллических фаз и образованию аморфно-кристаллической структуры, присущей гидросиликатам кальция.

Следовательно, эффективная совместная работа армирующего компонента скопа с цементной матрицей возможна при лимитированном количестве скопа в органоминераль-



ных композициях. Рациональное содержание скопа следует устанавливать по результатам физико-химических и физико-механических испытаний композиционных материалов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Batalin B.S., Kozlov I.A. Foamed concrete with wastes of pulp and paper industry. Role for concrete in global development: Proceeding of the International Conference. Dundee: University of Dundee. Scotland. UK. 8 – 9 July 2008. Pp. 419 – 426.

2. Баталин Б.С., Козлов И.А. Строительные материалы на основе скопа – отхода целлюлозно-бумажной промышленности // Строительные материалы. 2004. № 1. С. 42 – 43.

3. Козлов И.А. Исследование физико-механических свойств скопа картонного производства / И.А. Козлов, Б.С. Баталин // Известия вузов. Строительство. 2005. № 1. С. 32 – 34.

4. Пичугин А.П., Денисов А.С., Хританков В.Ф. [и др.] Эффективные органоминеральные бетоны с повышенными тепло- и звукоизолирующими свойствами // Строительные материалы. 2008. № 5. С. 73 – 75.

5. Матвеева З.О. Использование осадков сточных вод в производстве керамзита // Бумажная промышленность. 1980. № 3. С. 24.

6. Матвеева З.О. Использование отходов целлюлозно-бумажной промышленности для производства аглопоритового гравия // Строительные материалы. 1980. № 6. С. 21 – 22.

7. Ольков П.Л. Улучшение качества керамзита путём устранения слипания сырцовых гранул в процессе сушки // Строительные материалы. 1980. № 5. С. 16 – 17.

8. Щекина Н.С. Теплоизоляционные материалы из отходов картонной фабрики // Строительные материалы. 1984. № 2. С. 19 – 20.

9. Финкельштейн Г.Э. Актуальные задачи совершенствования испытаний целлюлозно-бумажной продукции // Бумажная промышленность. 1983. № 10. С. 21 – 22.

10. Козлов И.А., Баталин Б.С. Исследование адгезионных свойств скопа целлюлозно-бумажных комбинатов // Известия вузов. Строительство. 2005. № 3. С. 42 – 44.

11. Баталин Б.С., Козлов И.А. Скоп как сорбционно-активное вещество // Известия вузов. Строительство. 2006. № 2. С. 37.

12. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. Journal of Applied Crystallography. 2004. 37. P. 743 – 749.

13. Голязимова О.В., Политов А.А., Ломов-

ский О.И. Механическая активация ферментативного гидролиза лигноцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 59 – 63.

14. Кочева Л.С., Броварова О.В., Секушин Н.А., Карманов А.П., Кузьмин Д.В. Структурно-химическая характеристика недревесных видов целлюлозы // Лесной журнал. 2005. № 5. С. 86 – 93.

15. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. and Conrad C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. 1959. Textile Res. J. 29: P. 786 – 794.

16. Чижов П.С. Прецезионный рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ клинкеров российских цементных заводов // Цемент и его применение. 2012. № 3. С. 66 – 69.

17. Pelling R.J., Kushima A., Shahsavari R., van Vliet K.L., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. A realistic model of cement hydrates. National Academy of Science. Proceedings, Washington., 2009. v.106,38. P. 16102 – 16107.

18. Бикбай М.Я. Атомная структура и механизм полиморфных превращений трехкальциевого силиката // Цемент и его применение, 2006. № 4. С. 71–76.

### REFERENCES

1. Batalin B.S., Kozlov I.A. Foamed concrete with wastes of pulp and paper industry. Role for concrete in global development: Proceeding of the International Conference. Dundee: University of Dundee, Scotland, UK, 8 – 9 July 2008, pp. 419 – 426.

2. Batalin B.S., Kozlov I.A. Stroitel'nye materialy na osnove skopa – otkhoda tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti [Construction of the saw trestles materials on a ground skop – a pulp and paper industry withdrawal]. *Stropil'nye materialy*. 2004; 1: 42–43 (in Russian).

3. Kozlov I.A., Batalin B.S. Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv skopa kartonnogo proizvodstva [Research of physicomechanical properties skop cardboard production]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2005; 1: 32–34 (in Russian).

4. Pichjugin A.P., Denisov V.F., Khritankov V.F. [i dr.] Effektivnye organomineral'nye betony s povyshennymi teplo- i zvukoizoliruyushchimi svoystvami [Effective organic and mineral betons with the raised warmly- and sound insulating properties]. *Stropil'nye materialy*. 2008; 5: 73–75 (in Russian).

5. Matveeva Z.O. Ispol'zovanie osadkov stochnykh vod v proizvodstve keramzita [Usage

of sediments of sewage in haydite production]. *Bumazhnaya promyshlennost'*. 1980; 3: 24 (in Russian).

6. Matveeva Z.O. Ispol'zovanie otchodov tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti dlya proizvodstva agloporitovogo graviya [Usage of the pulp waste and paper industry for production agloporit gravel]. *Stropil'nye materialy*. 1980; 3: 21–22 (in Russian).

7. Ol'kov P.L. Uluchshenie kachestva keramzita putem ustraneniya slipaniya syrtsovykh granul v protsesse sushki [Martempering of quality of haidite by adhesion elimination of the crude pellets in the course of drying]. *Stropil'nye materialy*. 1980; 5: 16–17 (in Russian).

8. Shchekina N.S. Teploizolyatsionnye materialy iz otkhodov kartonnoj fabriki [Thermal insulation materials from waste metal of cardboard plant]. *Stropil'nye materialy*. 1984; 2: 19–20 (in Russian).

9. Finkel'shteyn G.E. Aktual'nye zadachi sovershenstvovaniya ispytaniy tsellyulozno-bumazhnoy produktcii [Actual problems of trials perfection of the pulp and paper commodity]. *Bumazhnaya promyshlennost'*. 1983; 10: 21 – 22 (in Russian).

10. Kozlov I.A., Batalin B.S. Issledovanie adgezionnykh svoystv skopa tsellyulozno-bumazhnykh kombinatov [Study of adhesive properties skop pulp-and-paper integrated works]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2005; 3: 42–44 (in Russian).

11. Batalin B.S., Kozlov I.A. Skop kak sorbtionno-aktivnoe veshchestvo [Skop as sorbtionno-active material]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2006; 3: 37 (in Russian).

12. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *Journal of Applied Crystallography*. 2004. 37. P. 743 – 749.

13. Golyazimova O.V., Politov A.A., Lomovsrij O.N. Mekhanicheskaya aktivatsiya fermentativnogo gidroliza lignotsellyulozy [Mechanical activation enzyme of the lignocellulose hydrolysis]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2009; 2: 59 – 63 (in Russian).

14. Kocheva L.S., Brovarova O.V., Sekushin N.A., Karmanov A.P., Kuz'min D.V. Strukturno-khimicheskaya kharakteristira nedrevesnykh vidov tsellyulozy [Structurally-chemical performance of non woody sorts of cellulose]. *Lesnoj zhurnal*. 2005; 5: 86 – 93 (in Russian).

15. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. and Conrad C.M. Anempirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. 1959. *Textile Res. J.* 29: P. 786 – 794.

16. Chizhov P.S. Pretseziionnyj rentgeno-fazovyj i rentgenostrukturnyj analiz klinkerov rossijskikh tsementnykh zavodov [X-ray phase and X-ray crystal analysis of clinkers of the Russian cement works]. *Tsement i ego primenenie*. 2012; 3: 66 – 69 (in Russian).

17. Pelleng R.J., Kushima A., Shahsavari R., van Vliet K.L., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. A realistic model of cement hydrates. *National Academy of Science. Proceedings, Washington.*, 2009. v.106, 38. P. 16102–16107.

18. Bikbau M.Ya. Atomnaya struktura i mekhanizm polimorfnykh prevrashcheniy trekhkal'tsievogo silikata [Atomic pattern and the gear of polymorphic transformations of three-calcium silicate]. *Tsement i ego primenenie*. 2006; 4: 71 – 76 (in Russian).

**Поступила 12.04.2019, принята к публикации 27.08.2019.**

**Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.**

**Прозрачность финансовой деятельности: авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах. Конфликт интересов отсутствует.**

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чулкова Ирина Львовна – д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Строительные материалы и специальные технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ)», ORCID ID 0000-0003-4451-2297 (644080, г. Омск, e-mail: le5@inbox.ru, chulkova\_il@sibadi.org).

Селиванов Игорь Алексеевич – инженер, директор ООО «Проектвенстрой», Пермский край, г. Очер, e-mail: igoralk@rambler.ru.

Галдина Вера Дмитриевна – канд. техн. наук, доц. кафедры «Строительные материалы и специальные технологии» Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ)» (г. Омск, e-mail: ver.galdina@yandex.ru).

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Irina L. Chulkova – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Construction Materials and Special Technologies, Siberian Automobile and Highway University,*

*ORCID ID 0000-0003-4451-2297 (Omsk, e-mail: le5@inbox.ru, chulkova\_il@sibadi.org).*

*Igor A. Selivanov – Engineer, Director of the «Proektvenstroy» Company (Perm, Ocher, e-mail: igoralk@rambler.ru).*

*Vera D. Galdina – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Construction Materials and Special Technologies, Siberian Automobile and Highway University (Omsk, e-mail: ver.galdina@yandex.ru).*