

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА І
АРХІТЕКТУРИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЗОЗУЛИНЕЦЬ ВІКТОРІЯ ВАСИЛІВНА

УДК 691.5; 691.3

ДИСЕРТАЦІЯ

КИСЛОТОСТІЙКІ ЛУЖНІ ЦЕМЕНТИ І КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
НА ЇХ ОСНОВІ

Спеціальність: 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Галузь знань: 19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії вперше

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Зозулинець Вікторія Василівна

Науковий керівник Ковальчук Олександр Юрійович, к.т.н., с.н.с.

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Зозулинець В.В. Кислотостійкі лужні цементні композиційні матеріали на їх основі – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія» (19 – Архітектура та будівництво). – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України, Київ, 2024.

В дисертаційній роботі досліджено ефективність використання лужноактивованих в'язучих речовин в напрямку досліджень отримання кислотостійких матеріалів. Як показує аналіз робіт, спроба підвищення кислотостійкості лужноактивованих в'язучих пов'язана як зі зниженням основності гідросилікатів кальцію за рахунок введення SiO_2 -вміщуючих фаз так і з підвищенням у фазовому складі цементного каменю цеолітоподібних фаз за рахунок введення природних цеолітів або Al_2O_3 -вміщуючих фаз, які сприяють їх синтезу. Враховуючи дану тенденцію в даній роботі було досліджено кислотостійкість цементних композицій в системах «доменний гранульований шлак – метаксаолін – трепел – червоний шлак – лужний компонент», «доменний гранульований шлак – червоний шлак – лужний компонент» та «доменний гранульований шлак – лужний компонент – тринатрій фосфат».

Для формування стійких гідросилікатних і цеолітоподібних фаз, які характеризуються кислотостійкістю та забезпеченням гідравлічних властивостей було визначено правильне співвідношення оксидів у системі. Для цього було сформовано ряд модельних систем. Оптимізацію складу кислотостійких систем проводили за допомогою трифакторного експерименту.

Визначено, що підвищений вміст метаксаоліну (40%) призводить до значної втрати міцності, тоді як введення трепелу у кількості 20% практично не впливає на міцнісні показники. Найменшою втратою міцності характеризуються системи з вибірковою введенням одного додаткового компонента при вмісті метасилікату – 10%. а саме: склад 12 з вмістом трепелу – 10% забезпечує міцність на 28 добу, що складає 39,8 МПа, а склад 14 з вмістом метаксаоліну – 20% – 38.5 МПа.

Кислотостійкість матеріалу оцінювали за експрес-методом шляхом кип'ятіння зразків протягом 1 години у 35% розчині сірчаної кислоти (H_2SO_4). Як критерії оцінки було обрано показники зовнішнього вигляду, втрати маси після випробування та залишкову міцність після випробування. Отримані результати свідчать про позитивний вплив введення трепелу на коефіцієнт кислотостійкості, тоді як введення метакаоліну у заданій кількості призводить до часткового або повного до руйнування отриманого матеріалу. Таким чином, додатковий вміст трепелу від 10 до 20% дозволяє отримати лужноактивовані цементні системи з коефіцієнтом кислотостійкості $K_c=0,81-0,85$. Втрата маси зразків після випробування не перевищує 0,35%.

Для визначення придатності отриманих цементних систем та ефективності їх експлуатації в часі, як альтернативу прискореному методу дослідження, було проведено додаткове визначення показника кислотостійкості отриманих складів, шляхом витримування зразків з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3) у 5% розчині сірчаної кислоти (H_2SO_4) протягом 30 діб, після попереднього набору ними міцності протягом 28 діб в н.у. Найбільшого деструктивного впливу зазнали системи з введенням 40% метакаоліну. При мінімальному вмісті лужного компонента, що складає 8%, деформаційні процеси, що виникають в структурі затверділого штучного каменю характеризуються усадкою, яка складає 4,86%, у порівнянні зі зразками, що зберігались в н.у.

Процеси структуроутворення кислотостійких лужних цементів було досліджено за допомогою гами методів фізико-хімічного аналізу, зокрема: дериватографічного, термогравієметричного аналізу, електронної мікроскопії, а також рентгенофазового аналізу. Для підвищення вірогідності зафіксованих новоутворень фазовий склад новоутворень кожної композиції оцінювали як мінімум трьома методами аналізу. Згідно із отриманими результатами, можна констатувати, що частина новоутворень знаходиться у слабкозакристалізованому (аморфному) стані. Основний ендотермічний ефект пов'язаний із виділенням структурно зв'язаної води, вміст якої коливається залежно від системи від 10 до 20% за масою. Додаткові ендотермічні ефекти пов'язані із структурними змінами у складі залишків ресурсу аморфного

кремнезему, представленого меленим трепелом або метакаоліном. Для підтвердження фазового складу новоутворень композицій досліджуваних цементів було зроблено електронні мікрофотографії штучного каменю, з яких видно, що використання змішаної кремнеземистої добавки призводить до отримання дрібнозернистої структури матеріалу у загальній щільній спайній структурі, забезпечуючи широко розвинену поверхню новоутворень.

За результатами попередніх досліджень було виявлено, що використання значного вмісту метакаоліну та трепелу призводить виникнення суттєвих недоліків, пов'язаних з підвищенням водопотреби системи та зниження показників міцності. З метою усунення цих недоліків, а також підвищення екологічності матеріалу та оцінки можливості зниження його собівартості, було розглянуто можливість часткової заміни алюмосилікатних компонентів на червоний шлам.

Серед різних потенційно доступних джерел аморфного кремнезему значну увагу привертає можливість застосування червоного шламу – великотонажного відходу виготовлення первинного алюмінію за процесом Байєра. З одного боку, рівень його утилізації у світовому масштабі не перевищує 1% від нових надходжень, тому його утилізація є важливою екологічною задачею, а з іншого – наявність у його складі значного вмісту лужних сполук унеможлиблює його використання у складі традиційних систем, проте може бути цінним джерелом сировини для лужних матеріалів. Червоний шлам в таких системах використовували як джерело алюмосилікатів, натомість вміст чистого кремнезему підвищували за рахунок використання меленого трепелу. Для підвищення властивостей кислотостійкості шляхом підвищення вмісту алюмосилікатного компоненту вміст доменного гранульованого шлаку було обмежено на рівні 50...73 % від маси цементу.

Відповідно до отриманих результатів, можна констатувати, що введення метасилікату в межах 10-12% за масою призводить до пришвидшення початку тужавлення системи. Додаткове введення трепелу дещо сповільнює цей процес і приводить показники термінів тужавлення до нормативних значень.

Згідно з результатами досліджень показники міцності на стиск прямопропорційно залежать від вмісту червоного шламу та кількості лужного компонента. При цьому, додаткове введення трепелу (до 10%) призводить до покращення показників міцності, однак за наявності підвищеної кількості лугу в подальшому можуть спричинити зниження коефіцієнта кислотостійкості.

Загалом вивчення міцнісних властивостей досліджуваних композицій показало, що найбільшою залишковою міцністю характеризуються системи із підвищеним вмістом алюмосилікатної складової та зниженим силікатним модулем системи, що відповідає теоретичним передумовам. Стосовно показників кислотостійкості, було встановлено що використання червоного шламу на заміну частини алюмосилікатного компонента не призводить до зниження стійкості матеріалу до дії корозійного середовища при кип'ятінні. Найменшими руйнуваннями характеризуються матеріали із найбільшим вмістом алюмосилікатної складової при одночасному підвищеному вмісті силікатного компонента в системі.

З огляду на аналіз літературних джерел було досліджено доцільність використання добавок, представлених фосфатом натрію, на кислотостійкі лужні цементи. Для оцінювання впливу тринатрійфосфату натрію на процеси структуроутворення досліджено композиції лужних цементів із фіксованим вмістом метасилікату натрію 10% від маси цементу. Вміст фосфату у такий системі було обмежено на рівні 6% за масою. Використання більшої кількості добавки має негативний ефект на кінетику розвитку міцності шлаколужних систем. Відповідно, вміст основного алюмосилікатного компонента, представленого доменним гранульованим шлаком, становив 84-90 % за масою. Для підтвердження фазового складу новоутворень композицій досліджуваних цементів було зроблено електронні мікрофотографії штучного каменю. Результати проведених досліджень показали, що підвищення вмісту фосфату натрію у складі досліджуваних систем призводить до формування більш щільної компактної структури новоутворень із низькою дефектністю структури на відміну від дрібнозернистою структури бездобавочного зразка. Результати рентгенофазового аналізу свідчать про наявність продуктів карбонізації, коециту

та частково до появи гелю кремнієвої кислоти, яка на більш пізніх етапах тверднення здатна до кристалізації та підвищення кислотостійкості систем. Водночас, наявність фосфатних груп не фіксується для жодної системи, що свідчить до їх розвинення та долучення до процесів структуроутворення кислотостійкого лужного матеріалу на субмікрокристалічному рівні.

Результати дослідження компонентних складів підтверджують, що відсотковий вміст тринатрій фосфату прямопропорційно впливає на показник ТНГ та терміни тужавлення системи. Також прослідковується незначний вплив введення тринатрій фосфату на показники міцності. За результатами прискореного методу визначення кислотостійкості цементних систем, можна зробити висновок, що введення в систему до 6% тринатрій фосфату призводить до збільшення коефіцієнта кислотостійкості. Найкращий результат отримується при наявності в компонентному складі 2% тринатрій фосфату, при цьому коефіцієнт кислотостійкості складає $K_c = 0,97$, а втрата маси після випробування знаходиться в межах 10%.

Метод витримування підтверджує ефективність використання тринатрій фосфату для підвищення кислотостійкості лужних систем. Оптимальним залишається вміст тринатрій фосфату у кількості 2% (втрата міцності складає 15,7%). Однак за умов витримування зразків даного складу в умовах агресивного середовища прослідковується наявність деформаційних процесів розширення в структурі матеріалу. Збільшення об'єму досліджуваних зразків не перевищує 2,5%.

На основі результатів, що враховують переваги та недоліки попередньо розроблених компонентних систем, було проведено оптимізацію відсоткового вмісту додаткових компонентів системи (а саме метакаоліну та трепелу) та лужного компоненту. Таким чином максимальний вміст метакаоліну у оптимізованих складах становить 30%, трепелу – 10%, а метасилікату – 14%. Як і в попередньому дослідженні додаткове введення метакаоліну та трепелу призводить до підвищення ТНГ та збільшення термінів тужавлення, але у меншій мірі. Оптимальним залишається сумісне введення метакаоліну та трепелу. проте їх відсотковий вмісту у кількості 15 та 5% відповідно призводить

до отримання кращих показників у порівнянні з попереднім дослідженням. ТНГ не перевищує 30%, а строки тужавлення зберігаються в межах нормативних значень. Зниження максимального вмісту метаксаоліну до 30% та трепелу до 15% в одній системі дозволило знизити показник ТНГ, що призводить до підвищення щільності структури цементного каменю та покращення міцнісних характеристик отриманого матеріалу. Оптимальними також залишаються показники складів з вибіркоким введенням однієї добавки (метаксаоліну у кількості 15% або трепелу – 5%) та, відповідно, збільшенням алюмосилікатної складової.

Зниження відсоткового вмісту метаксаоліну призвело до збільшення показників міцності розроблених систем. найкращими показниками міцності характеризуються склади з вмістом метаксаоліну – 15% та вмістом трепелу – 5%. Введення метаксаоліну у кількості 15% при вмісті метасилікату 12% дозволяє отримати матеріал з показником міцності 45,8 МПа на 28 добу.

За допомогою математичного моделювання було проведено експеримент зі встановлення залежності між міцністю цементу після витримання в 5 % розчині хлоридної кислоти (HCl) та його складом. Аналогічна обробка результатів проведена і для 5% розчину азотної кислоти (HNO₃). Отримані значення чітко відображають інтенсивність та ступінь зниження показників міцності на стиск в часі для компонентних складів, які витримувались у розчинах кислот. Так, зразки які перебували у 5-% розчині хлоридної кислоти зазнали більшої деструкції у порівнянні зі зразками з азотної кислоти. Найбільше значення залишкової міцності для обох середовищ становлять склади з додатковим введенням трепелу у кількості 20% при вмісті лужного компоненту 12% та у кількості 10% при вмісті метасилікату 10%. Міцність на стиск зразків, виготовлених за даними складами випробуваних після 90 діб витримання у розчинах хлоридної та азотної кислоти складає від 43,1 МПа до 45,7 МПа та від 47,1 МПа до 49,7 МПа відповідно.

Щодо оптимізованих складів, то у відповідності до попереднього дослідження, кислотне середовище на основі хлоридної кислоти призводить до більшої втрати міцності матеріалів у порівнянні з середовищем на основі азотної

кислоти. Те ж стосується і підвищеного вмісту метакаоліну. Проте загальне зниження вмісту природніх мінеральних добавок навіть при наявності підвищеного вмісту лужного компоненту дозволяє отримати матеріали, з показниками міцності в межах 33,0 – 44,0 МПа для 5% розчину хлоридної кислоти та 36,0 – 45,0 МПа для 5% розчину азотної кислоти на 90 добу випробування.

Загалом, результати, отримані на основі проведеного дослідження, вказують на те, що тривале витримання зразків у агресивному середовищі з низьким рН має значний деструктивний вплив на структуру цементного каменю. Адже за рахунок лужної природи цементні системи піддаються реакції нейтралізації кислотами та зазнають руйнування. Найменшими показниками втрати міцності характеризуються наступні композиції: з додатковим введенням SiO_2 у кількості 20% (залишкова міцність на стиск після 90 діб витримання в 5% розчині H_2SO_4 складає 35,0 МПа) та з мінімальним вмістом лужного компоненту – 8% (міцність – 38,5 МПа, за тих же умов).

Введення червоного шламу у кількості 15% при наявності додаткових 5% SiO_2 у вигляді меленого трепелу дозволяє отримати матеріал з міцністю 47,8 МПа після 90 діб витримання у 5% розчині HNO_3 . Цей же склад за умов зберігання в 5% розчині HCl , характеризуються показником міцності – 40,0 МПа. Підвищений вміст червоного шламу забезпечує отримання матеріалу з показниками міцності в межах 30,5 – 39,2 МПа та 30,1 – 37,0 МПа після 90 діб руйнівного впливу кислотного середовища на основі азотної та хлоридної кислот відповідно.

Для системи «доменний гранульований шлак – лужний компонент – тринатрій фосфат» після 90 діб витримання у 5% розчині H_2SO_4 , найменшим показником втрати міцності (25,7%) характеризується склад з додаванням $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ у кількості 4%. Тоді як для розчину азотної кислоти різниця між значеннями міцності не залежно від відсоткового вмісту ТНФ не перевищує 1,0 МПа. Що стосується результатів після витримання в розчині хлоридної кислоти, то оптимальним теж є відсотковий вміст ТНФ у кількості 4%, що

забезпечує міцність 41,3 МПа. Однак введення 6% майже не змінює картину (41,0 МПа).

Отже, за результатами дисертаційної роботи було розроблено кислотостійкі матеріали на основі гібридних лужних цементів з коефіцієнтом кислотостійкості $K_c \geq 0,8$, підвищеною непроникністю та зменшеною відкритою пористістю для застосування у виробках і конструкціях загально будівельного та спеціального призначення. Визначено вплив компонентного складу на фізико-механічні характеристики та показники кислотостійкості гібридних лужноактивованих цементних систем, та виокремлено закономірності їх структуроутворення. Оптимізовано компонентні склади розроблених систем для забезпечення покращених експлуатаційних характеристик отриманого матеріалу. Визначено оптимальний вміст добавок метаксаоліну (до 15%) та трепелу (до 10%), що забезпечує підвищені показники кислотостійкості цементних систем. Підтверджено можливість часткової заміни алюмосилікатних компонентів на червоний шлам (відхід виробництва алюмінію) для отримання лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості. Виявлено, що введення до 30% червоного шламу дає змогу отримати матеріал з міцністю 46,0 МПа після 360 діб витримування в 5% розчині сірчаної кислоти.

Підтверджено можливість підвищення показника кислотостійкості лужних цементів шляхом введення $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Після довготривалого витримування найкращими показниками міцності як при зберіганні в н.у., так і під впливом дії кислотного середовища, характеризуються зразки з вмістом ТНФ – 4%. Залишкова міцність при стиску у цьому випадку складає 41,5 МПа.

Ключові слова: гібридні лужні цементы, лужний бетон, кислотостійкість, структуроутворення, кислотне середовище, нормальні умови.

Список публікацій здобувача:

1. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Виробництво вібропресованих виробів на основі червоного шламу з використанням лужних цементів. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2019»*, Київ, КНУБА. С/ 174-175.
2. Boiko O., Zozulynets V., Ivanychko V., Kovalchuk O. (2019). Alkali activated concretes mix design using red mud as an active aggregate. *Technology audit and production reserves*, – 2019. - №5/3 (49). – С.15-21.
3. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких гібридних лужних цементів і матеріалів на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2020»*, Київ, КНУБА. С/ 164-165.
4. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Методи підвищення кислотостійкості лужних цементів та композиційних матеріалів на їх основі. *Тези міжн. Наук.-практ. Конференції молодих науковців, аспірантів та здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки»*. м. Рівне, НУВГП, 13-14 травня 2021 р., стор.20-22.
5. Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких матеріалів на основі лужних в'язучих речовин. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2021»*, - м. Київ, КНУБА, 2021, С. 152-153.
6. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких лужних цементів з використанням золи виносу. *Тези доповідей 9-ї міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті»* 17-19 листопада 2021, м. Харків, С. 217-218.
7. P. V. Krivenko, O. Kovalchuk. V.Zozulynets. Alternative binders - high volume bauxite red mud alkali activated cements and concretes. *Recycled Concrete Technologies and Performance (Chapter 9)*, Woodhead Publishing, 2022, 283-304p. ISBN: 978-0-323-85210-4. (Scopus)
8. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження кислотостійкості гібридних лужних цементів нормального тверднення. Містобудування

та територіальне планування, – м. Київ, КНУБА, 2022, С. 189-197.

9. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Перспектива розробки кислотостійких гібридних цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин. *Ways to Improve Construction Efficiency*, м. Київ, КНУБА, 2022, С. 15-21.
10. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Підбір складу лужноактивованих в'язучих речовин з підвищеною кислотостійкістю. *Збірник тез конференції «Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямку розвитку»* – м. Київ, КНУБА, 2022 С. 415-419.
11. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка складів кислотостійких цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин з використанням червоного шламу. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2022»*, - м. Київ, КНУБА, 2022. С 156-157.
12. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження впливу дії розчину H_2SO_4 на кислотостійкі лужні цементы виготовлені з використанням червоного шламу. *«Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямку розвитку»* – м. Київ, КНУБА, 2023 С. 403.
13. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження впливу $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ на показники кислотостійкості гібридних лужних цементів. *Збірник тез конференції «Будівлі та споруди спеціального призначення»*, - м. Київ, КНУБА, 2023, С. 135-136.
14. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження процесів структуроутворення кислотостійких цементів на основі гібридних лужних цементів. *Збірник тез «Структуроутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій»*. м. Одеса 27-28 травня 2023р. С. 62-64.
15. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження фізико-механічних характеристик гібридних лужноактивованих цементів під впливом кислотного середовища. *Збірник тез «Гідротехнічне і транспортне будівництво»*, 2023, ОДАБА, м. Одеса.

16. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Вплив додаткового введення $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ на показники кислотостійкості гібридних лужних цементів. *Будівельні конструкції: теорія і практика* – Вип.12, м. Київ, КНУБА с. 65-72.
17. Kovalchuk O., Zozulynets V. Efficiency of the use of red mud in the development of acid-resistant hybrid alkaline cements. *Ways to Improve Construction Efficiency*, №51 м. Київ, КНУБА, 2023, С. 283-289.
18. Kovalchuk O., Zozulynets V. Comparison of the influence of the type of acidic environment on the properties of acid-resistant alkali-activated cements. *Transfer of Innovative Technologies* Vol.6, No.1 (2023), 46-51.
19. Kovalchuk O., Zozulynets V., Tomczak A., Warsza R., Ruvin O., Grabovchak V. Mix design of acid resistant alkali activated materials for reconstruction of the building constructions damaged by the war. *International journal of conservation science*б Vol 15, 2024, pp. 43-52.

ABSTRACT

Zozulynets V.V. Acid-resistant alkaline cements and composite materials based on them - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 192 "Construction and civil engineering" (19 - Architecture and construction). - Kyiv National University of Construction and Architecture of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

In the dissertation, the effectiveness of using alkali-activated binders in the direction of research on obtaining acid-resistant materials is investigated. As the analysis of the works shows, the attempt to increase the acid resistance of alkali-activated binders is connected both with a decrease in the basicity of calcium hydrosilicates due to the introduction of SiO_2 -containing phases and with an increase in the phase composition of cement stone of zeolite-like phases due to the introduction of natural zeolites or Al_2O_3 -containing phases. which contribute to their synthesis. Taking this trend into account, this paper investigated the acid resistance of cement

compositions in the systems "ground granulated furnace blast slag - metakaolin - slag - red slime - alkaline component", " ground granulated furnace blast slag - red slime - alkaline component" and " ground granulated furnace blast slag - alkaline component - trisodium phosphate".

For formation stable hydrosilicate and zeolite-like phases, which are characterized acid resistance and provision hydraulic properties was defined correct correlation oxides in system. For this was formed number model ones systems. Research acid-resistant properties conducted by three-factor experiment.

It is determined what increased contents metakaolin (40%) leads to to significant losses strength, then as introduction aspen in quantity 20% practically not affects on strong Indexes. The smallest loss strength in comparable with component compositions are characterized systems with selective input one additional component at in the city metasilicate – 10% and exactly: storage 12 with content aspen – 10% provides strength on 28 a day, what makes up 39.8 MPa, and storage 14 with content metakaolin – 20% – 38,5 MPa.

The acid resistance of the material was evaluated by the express method by boiling the samples for 1 hour in a 35% solution of sulfuric acid (H_2SO_4). Appearance, weight loss after testing and residual strength after testing were selected as evaluation criteria. Received the results testify about positive influence introduction aspen on coefficient acid resistance, then as introduction metakaolin in given quantity leads to to partial or complete to destruction received material. Such way, additional contents aspen from 10 to 20% allows get alkaline activated cement systems with coefficient acid resistance $K_s=0.81-0.85$. Mass losses samples after trial not exceeds 0,35%.

To determine the suitability of the obtained cement systems and the effectiveness of their operation over time, as an alternative to the accelerated research method, an additional determination of the acid resistance index of the obtained compositions was carried out. by keeping samples from cement-sand solution (ratio 1:3) in a 5% solution of sulfuric acid (H_2SO_4) for 30 days, after they had previously gained strength for 28 days in Systems with the introduction of 40% metakaolin experienced the greatest destructive impact. With the minimum content of the alkaline component, which is 8%, the deformation processes occurring in the structure of the hardened artificial stone are

characterized by shrinkage, which is 4.86%, in comparison with the samples stored in the new year.

Processes of structure formation acid-resistant alkaline cements were investigated by help scales methods physics-chemical analysis, in particular: derivatographic, thermogravimetric analysis, electronic microscopy, and also x-ray phase analysis. For increase probability recorded neoplasms phase storage neoplasms each compositions evaluated as minimum by three methods analysis. According to from received by the results, you can state, what part neoplasms is located in weakly crystallized (amorphous) condition. Basic endothermic effect connected from selection structurally connected water, contents which fluctuates depending from systems from 10 to 20% by mass. Additional endothermic effects are related from structural changes in composition remnants resource amorphous silica, presented ground trepelom or metakaolin. For confirmation phase composition neoplasms compositions investigated cements was done electronic photomicrographs artificial stone, from which it is clear that in usage mixed siliceous supplements leads to to receiving fine-grained structures material in general dense split structure, providing widely developed the surface neoplasms.

According to the results of previous studies, it was found that the use of a significant content of metakaolin and trepel leads to the emergence of significant disadvantages associated with an increase in the water consumption of the system and a decrease in strength indicators. In order to eliminate these shortcomings, as well as increase the environmental friendliness of the material and assess the possibility of reducing its cost, the possibility of partial replacement of aluminosilicate components with red mud was considered.

Among the various potentially available sources of amorphous silica, the possibility of using red sludge - a large-tonnage waste from the production of primary aluminum according to the Bayer process - attracts considerable attention. On the one hand, the level of its disposal on a global scale does not exceed 1% of new arrivals, so its disposal is an important environmental task, and on the other hand, the presence of a significant content of alkaline compounds in its composition makes it impossible to use it as part of traditional systems, but it can be valuable a source of raw materials for

alkaline materials. Red mud in such systems was used as a source of aluminosilicates, instead, the content of pure silica was increased due to the use of ground ash. To increase the acid resistance properties by increasing the content of the aluminosilicate component, the content of blast furnace granulated slag was limited to 50...73% of the cement mass

In accordance to received results, you can state, what introduction metasilicate in boundaries 10-12% by mass leads to acceleration beginning solidification systems. Additional introduction aspen something slows down this process and brings Indexes terms solidification to regulatory values

According to with by the results of research Indexes strength on compression directly proportional depend from content red mud and quantity alkaline component At this, additional introduction aspen (to10%) leads to improvement indicators strength, however by availability increased quantity meadow in further they can to cause decrease coefficient acid resistance.

In general study strong properties investigated compositions showed, what the largest residual strength are characterized systems from elevated content aluminosilicate component and reduced silicate module systems, what responds theoretical prerequisites. Regarding the indicators of acid resistance, it was established that the use of red mud to replace part of the aluminosilicate component does not lead to a decrease in the resistance of the material to the action of a corrosive environment during boiling. Materials with the highest content of aluminosilicate component with a simultaneous increased content of the silicate component in the system are characterized by the smallest destruction.

In view of agot in literary sources was researched expediency using supplements, presented phosphate sodium, on acid resistant alkaline cements. For assessment impact trisodium phosphate sodium on processes structure formation researched compositions alkaline cements from fixed content metasilicate sodium 10% from masses cement. Contents phosphate in such system was limited on levels 6% by mass. Using bigger quantity supplements has negative effect on kinetics development strength slag-alkaline systems. In accordance, contents the main aluminosilicate component, presented ground granulated furnace blast slag, constituted 84-90% by

mass. Electron microphotographs of the artificial stone were made to confirm the phase composition of neoplasms of the studied cement compositions. The results carried out of research showed, what increase content phosphate sodium in composition investigated systems leads to to formation more dense compact structures neoplasms from low defectiveness structures on difference from fine-grained structures additive-free sample. The results x-ray phase analysis testify about availability products carbonization, coecytus and part to appearance gel silicon acid, which on more late ones stages hardening capable to crystallization and increase acid resistance systems. Simultaneously, availability phosphate groups not fixed for none systems, what testifies to their development and attachment to processes structure formation acid resistant alkaline material on submicrocrystalline levels.

The results research component made up confirm, what percentage contents trisodium phosphate directly proportional affects on indicator PNC and terms solidification systems. Also is being followed minor influence introduction trisodium phosphate on Indexes strength. According to the results of the accelerated method of determining the acid resistance of cement systems, it can be concluded that the introduction of up to 6% trisodium phosphate into the system leads to an increase in the acid resistance coefficient. The best result is obtained with the presence of 2% trisodium phosphate in the component composition, while the acid resistance coefficient is $K_s = 0,97$, and the mass loss after the test is within 10%.

The aging method confirms the effectiveness of using trisodium phosphate to increase the acid resistance of alkaline systems. The content of trisodium phosphate in the amount of 2% remains optimal (loss of strength is 15,7%). However, under the conditions of exposure of samples of this composition in an aggressive environment, the presence of deformation processes of expansion in the structure of the material is monitored. The increase in the volume of the tested samples does not exceed 2,5%.

On basis results, what are taken into account advantages and disadvantages previously developed component systems, was conducted optimization percentage content additional components systems (and exactly metakaolin and aspen) and alkaline component. Such way maximum contents metakaolin in optimized warehouses is 30%, aspen – 10%, and metasilicate – 14%. As and in previous research additional

introduction metakaolin and aspen leads to to increase PNC and magnification terms solidification, but in smaller measures. Optimal remains compatible introduction metakaolin and aspen. but their percentage content in quantity 15 and 5% in accordance leads to to receiving the best indicators in comparable with previous research. PNC not exceeds 30%, and deadlines solidification are stored in boundaries regulatory values. Decrease the maximum content metakaolin to 30% and aspen to 15% in one system allowed lower indicator PNC, what leads to increase density structures cement stone and improvement strong characteristics received material. Optimal also remain Indexes made up with selective input one supplements (metakaolin in quantity 15% or aspen – 5%) and, in accordance, increase aluminosilicate component.

A decrease in the percentage content of metakaolin led to an increase in the strength indicators of the developed systems. compositions with a metakaolin content of 15% and a aspen content of 5% are characterized by the best strength indicators. The introduction of metakaolin in the amount of 15% with a metasilicate content of 12% makes it possible to obtain a material with a strength index of 45.8 MPa at 28 days.

By help of mathematical modeling tool was carried out experiment with installation dependencies between strength cement after endurance in 5% solution chloride acid (HCl) and him composition. Analogous processing results conducted and for 5% solution nitrogen acid (HNO₃). Received value clearly reflect intensity and degree decrease indicators strength on compression in times for component made up, which endured in solutions acids. So, samples which were in 5% solution chloride acid suffered bigger destruction in comparable with samples with nitrogen acid. The highest value of the residual strength for both environments is the composition with the additional introduction of aspen in the amount of 20% with the content of the alkaline component of 12% and in the amount of 10% with the content of metasilicate of 10%. Strength on compression samples, made by data compositions tested after 90 days endurance in solutions chloride and nitrogen acid makes up from 43.1MPa to 45.7MPa and from 47.1MPa to 49.7MPa in accordance.

As for the optimized compositions, according to the previous study, the acidic environment based on hydrochloric acid leads to a greater loss of strength of materials compared to the environment based on nitric acid. The same applies to the increased

content of metakaolin. However, the general decrease in the content of natural mineral additives, even in the presence of an increased content of the alkaline component, allows obtaining materials with strength indicators in the range of 33.0 – 44.0 MPa for a 5% solution of hydrochloric acid and 36.0 – 45.0 MPa for a 5% solution of nitric acid for the 90th day of the test.

In general, the results, received on basis conducted research, indicate on that, what lasting endurance samples in aggressive environment with low pH has considerable destructive influence on structure cement stone. After all by score alkaline nature cement systems succumb to reactions neutralization acids and undergo destruction. The smallest indicators losses strength are characterized the following compositions: with additional input SiO_2 in quantity 20% (residual strength on compression after 90 days endurance in 5% solution H_2SO_4 makes up 35.0 MPa) and with minimal content alkaline component – 8% (strength – 38.5 MPa, by those the same conditions).

The introduction of red mud in the amount of 15% with the presence of additional 5% SiO_2 in the form of aspen to obtain a material with a strength of 47.8 MPa after 90 days of exposure in a 5% HNO_3 solution. The same composition under the conditions of storage in a 5% HCl solution is characterized by a strength indicator of 40.0 MPa. The increased content of red mud ensures the production of material with strength indicators in the range of 30.5 – 39.2 MPa and 30.1 – 37.0 MPa after 90 days of destructive effects of an acidic environment based on nitric and hydrochloric acids, respectively.

For the system "ground granulated furnace blast slag - alkaline component - trisodium phosphate" after 90 days endurance in 5% solution N_2SO_4 , the composition with the addition of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in the amount of 4% is characterized by the lowest strength loss (25.7%). Then as for solution nitrogen acid difference between values strength not depending from percentage content $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ not exceeds 1.0 MPa. What concerns results after endurance in solution chloride acid, then optimal also is percentage contents $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in quantity 4%, what provides strength 41.3 MPa. However introduction 6% almost not changes picture (41.0 MPa).

So, according to the results of the dissertation, it was elaborated acid resistant materials on basis hybrid alkaline cements with coefficient acid resistance $K_s \geq 0,8$,

increased impenetrability and reduced open porosity for application in products and constructions generally construction and special appointment. Defined influence component composition on physics-mechanical characteristics and Indexes acid resistance hybrid alkaline activated cement systems, and singled out regularities their structure formation. Optimized component make up developed systems for software improved operational characteristics received material. Defined optimal contents supplements metakaolin (to 15%) and aspen (to 10%), what provides are elevated Indexes acid resistance cement systems. Confirmed possibility partial replacement aluminosilicate components on red mud (departure production aluminum) for receiving alkaline cements with elevated indicators acid resistance. Detected, what introduction to 30% red mud gives be able to get material with strength 46.0 MPa after 360 days endurance in 5% solution sulfuric acid.

Confirmed possibility increase indicator acid resistance alkaline cements by introduction $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. After long-term exposure, samples with a $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ content of 4% are characterized by the best strength indicators both when stored in a dry environment and under the influence of an acidic environment. The residual compressive strength in this case is 41.5 MPa.