

# ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК К КОМПОЗИЦИЯМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© Д-р техн. наук С.М. Логвинков, инж. В.Н. Шумейко, д-р техн. наук Г.Н. Шабанова, канд. техн. наук А.Н. Корогодская, канд. техн. наук И.М. Рыщенко, канд. техн. наук И.А. Остапенко\*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина  
\*ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод», Украина



**Логвинков С.М.**  
старший научный  
сотрудник



**Шабанова Г.Н.**  
главный научный  
сотрудник



**Остапенко И.А.**  
генеральный ди-  
ректор ПАО «Кон-  
дратьевский огне-  
упорный завод»



**Корогодская А.Н.**  
научный сотрудник

Дополнены сведения о химическом и минералогическом составех кремнеземсодержащих добавок, перспективных для применения в огнеупорных бетонах и торкрет — массах на высокоглиноземистых цементах. Применение исследованных минеральных добавок представляется перспективным в соответствии с оказываемым модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набора прочности твердеющих композиций.

**Ключевые слова:** микрокремнезем, глиноземистый цемент, инфракрасная фурье — спектроскопия, характеристическая полоса поглощения, валентные колебания, деформационные колебания.

The information concerning to chemical and mineralogical composition of silica-containing additives for using in refractory concrete and torcret — masses with high-alumina cement is supplemented. Application of additives being investigated is prospective due to modifying influence on the hydration process of hardening and strength development of hardening compositions.

**Keywords:** microsilica, high-alumina cement, infrared Fourier — spectroscopy, characteristic absorption band, stretching vibrations, bending vibrations.

## Введение

Способность многих минеральных добавок оказывать пуццолановое действие в составе цементных композиций известна давно и подробно проанализирована [1]. В последнее время в составах сухих строительных смесей широкое распространение приобретает микрокремнезем, который имеет различную степень чистоты по основному компоненту ( $\text{SiO}_2$ ) в зависимости от условий его получения [2]. Многие торговые марки микрокремнезема представлены продуктом газоочистки в процессах плавления кремнийсодержащих сплавов, например, ферросплавов. Испарение  $\text{SiO}$  в ходе проведения высокотемпературных процессов с последующей конденсацией  $\text{SiO}_2$  в газоочистных агрегатах обуславливает характерную морфологию частиц в виде полых микросфер и их агломератов. Именно это обстоятельство дополняет технологическую ценность микрокремнезема, так как наряду с проявлением пуццоланового эффекта может быть обеспе-

чен реологический эффект — увеличение подвижности затворенных водой цементсодержащих композиций.

Для композиций общестроительного назначения пустотность частиц микрокремнезема не имеет определяющей роли, но в составах сухих смесей для огнеупорных бетонов и торкрет — масс пустотность микросфер нежелательна. В композициях для использования в тепловых агрегатах применяют глиноземистые или высокоглиноземистые цементы, ограничивая их содержание из-за значительного понижения температуры плавления при повышении концентрации  $\text{CaO}$ . При этом стремятся обеспечить минимальную пористость и максимальную прочность материала при спекании в условиях эксплуатации, что требует рационального количества  $\text{SiO}_2$  из-за его участия в синтезе муллита  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , протекающего с увеличением объема. Соответственно, целесообразно применять микрокремнезем со сферической формой частиц без внутренних полостей, что характерно для многих типов шламовых

кремнеземсодержащих отходов. При этом шламовые отходы должны иметь высокое содержание  $\text{SiO}_2$  и нетоксичные примеси, совместимые с глиноземистым цементом, не снижая прочности цементного камня. С этой точки зрения представляется актуальным исследовать кремнеземсодержащие отходы производства фосфорных удобрений.

Цель работы предусматривала исследование методом инфракрасной фурье — спектроскопии двух типов шламовых отходов производства фосфорных удобрений и продукта гидратации высокоглиноземистого цемента в композиции с выбранной минеральной добавкой для установления целесообразности применения в сухих смесях для огнеупорных бетонов и торкрет — масс.

## Материалы и метод исследования

Исследовались два типа минеральных добавок:

— шлам комплексной переработки низкосортного сырья в фосфорные удобрения с условным названием СОФУРИМ;

— шлам переработки обедненного фосфат — глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения с условным названием СОФУБИС.

Исследовался также продукт гидратационного твердения (1 сутки в воде и последующее твердение в нормальных условиях в течение 1 года) композиции высокоглиноземистый цемент марки «Горкал 70» (Польша) и 5 мас. % СОФУРИМ. Образцы цементного камня из такой композиции характеризовались повышенным пределом прочности при сжатии по сравнению с образцами из бездобавочного цемента — 116 и 91 МПа соответственно.

По результатам химического, рентгенофазового и петрографического анализов, в гидратированном цементе основные кристаллические соединения — моно- и диалюминат кальция ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ). Образующиеся при гидратационном твердении кристаллогидраты подробно исследовались и известны [2, 3].

Химический анализ обезвоженного шлама СОФУРИМ, проведенный на установление кислотных остатков, показал присутствие групп  $\text{NO}_3$  — до 1,1 мас. % и  $\text{P}_2\text{O}_5$  — до 0,1 мас. %, остальное — в основном  $\text{SiO}_2$ . В результате рентгенофазового анализа идентифицируются фазы:  $\beta$ -кварц,  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ,  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .

Шлам СОФУБИС в обезвоженном виде имеет средний химический состав (мас. %):  $\text{SiO}_2$  — 95,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,3;  $\text{CaO}$  — 1,4;  $\text{MgO}$  — 0,05;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,1;  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,23;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,2; F — 0,2; нерастворимый остаток — 0,62 и потери при прокаливании — 0,7. Основные кристаллические фазы представлены  $\beta$ -кварцем, кальцитом —  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ ;  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ;  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 1,24\text{H}_2\text{O}$ .

Для получения дополнительной информации о наличии и характере межатомных связей в исследуемых производственных отходах и об их участии в механизме структуро-фазаобразования цементного камня применяли метод инфракрасной фурье — спектроскопии. Выбор метода обусловлен преимуществами инфракрасной спектроскопии [4]: он позволяет определять координационное состояние ионов вне зависимости от кристаллического или аморфного состояния исследуемой пробы вещества; можно оценить степень диффузности спектра, обусловленной деполимеризацией ионов в твердых растворах, стеклах; можно определить вероятность образования кристаллических фаз по координационному состоянию фазообразующих ионов; он позволяет изучать степень замещения разнозарядных ионов в сложных соединениях. При этом учитывали и ограничения метода, касающиеся отсутствия характеристических полос в спектрах для связи катион — кислород, где катион представлен щелочными или щелочноземельными металлами (Na, K; Ca, Sr, Ba) [3].

Инфракрасная фурье-спектроскопия является точным, высокоразрешающим методом [4]. Фурье-спектрометры, работающие с приемниками ИК-излучения, шумы которых не зависят от светового потока, отличаются от других типов ИК-спектрометров фактором мультиплетности [4, 5]: сигналы всех длин волн исследуемого участка спектра регистрируются одновременно, что обеспечивает быстродействие и выигрыш в отношении сигнала к шуму, а разрешающая сила не ограничивается размерами каких-либо оптических элементов (призм, дифракционных решеток и т. п.) и зависит только от максимальной разницы хода механизма подвижного зеркала. Для отсчета разницы хода используется опорный монохроматический пучок (как правило, одночастотный лазер со стабилизацией частоты по лэмбовскому провалу [4], что позволяет достичь точности волновых чисел для полос поглощения  $\pm 0,00014 \text{ см}^{-1}$ ). При этом нет необходимости в интерполяци-

онной обработке спектров, как в случае классических ИК — спектрометров, длины волн полос поглощения получаются в процессе численного Фурье-преобразования интерферограмм на ЭВМ, то есть преобразование Фурье дает частоты всех линий в спектре по отношению к частоте единой опорной линии без всякой калибровки, причем система с фазовой модуляцией принципиально не чувствительна к изменениям интенсивности опорного сигнала, не требует ни балансировки двух приемников, ни точного формирования сигналов [4].

Исследования выполнялись на инфракрасном фурье-спектрометре «Tensor 27» с автоматической записью спектров и их численных характеристик. Для исследований готовили образцы: 250 мг КВг спектральной чистоты и 0,45 мг пробы смешивались в автоматической агатовой ступке, отбиралась проба 65 мг и прессовалась в стальной оснастке на входящем в комплект прессе при общей нагрузке 7000 кг, что обеспечивало формирование прозрачной таблетки диаметром 10 мм и толщиной до 1 мм. Для предотвращения возможного насыщения КВг влагой воздуха исследовались свежееотформованные образцы.

## Результаты и обсуждение

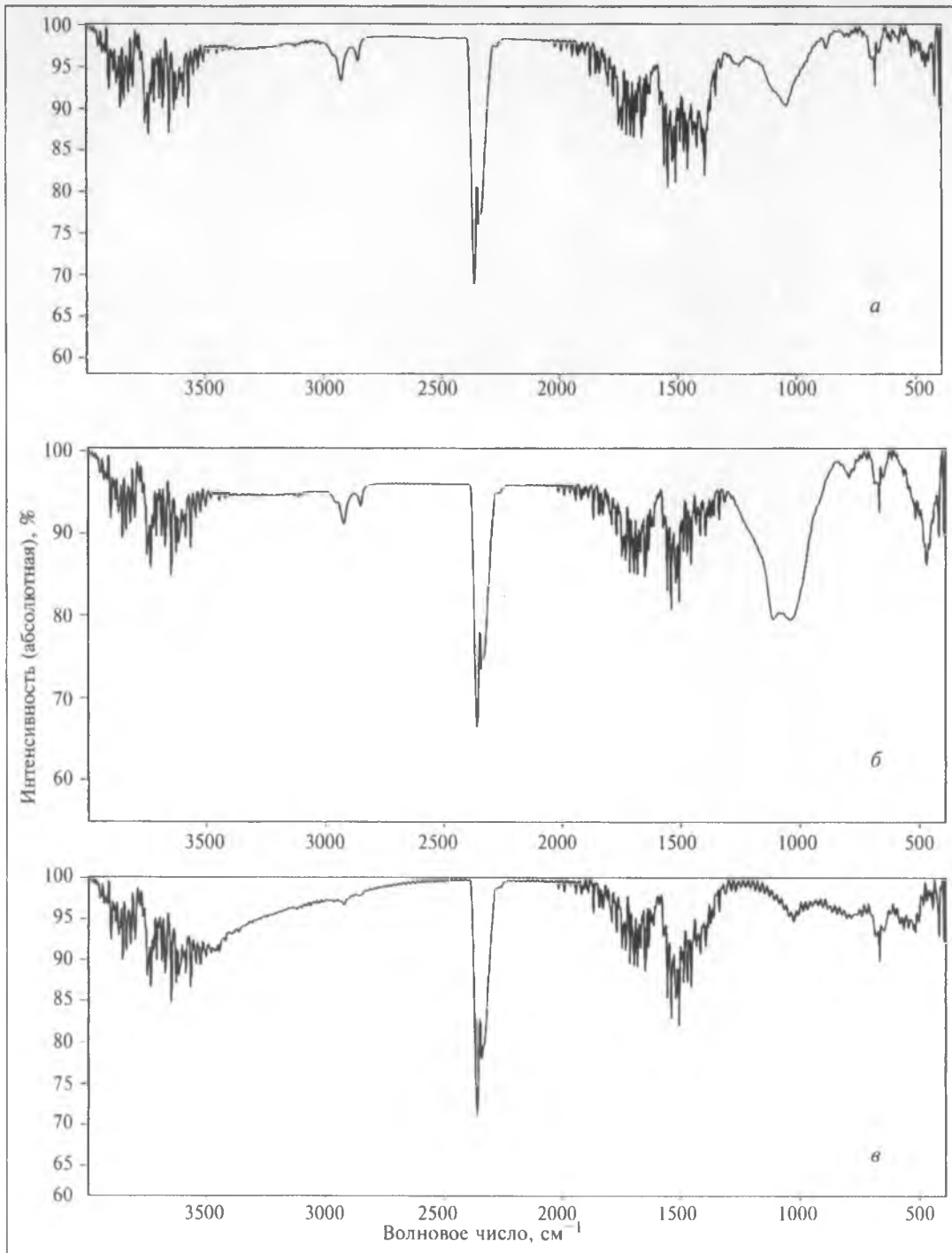
На рисунке представлены ИК фурье — спектры, где указана шкала абсолютной интенсивности полос поглощения (в области волновых чисел 4000—400  $\text{см}^{-1}$ ) и видны шумы спектров. Данные в таблице дополняют характеристики спектров (без указаний абсолютной интенсивности полос и численных характеристик для шумов), где приведены ширина и относительная интенсивность спектральных линий (опорная частота — представлена дублетом высокой интенсивности с волновым числом 2360, 2342  $\text{см}^{-1}$ ).

Сравнивая результаты исследований для минеральных добавок СОФУБИС и СОФУРИМ, видно значительное сходство их спектров. В коротковолновой области спектров отмечаются различия в интенсивности и ширине полос поглощения (3750, 3649  $\text{см}^{-1}$ ), а также в ширине полосы 3724  $\text{см}^{-1}$ . В спектре СОФУБИС отсутствуют линии 3546, 3526, 3503 и 2854  $\text{см}^{-1}$ , хорошо разрешимые в спектре СОФУРИМ. В средневолновой области спектра СОФУБИС также не отмечается полос поглощения 1868, 1844 и 1829  $\text{см}^{-1}$ . Количество различий в ширине и интенсивности полос поглощения в этой области спектров возрастает — 1792, 1749, 1699, 1684, 1670, 1662, 1653, 1648, 1624, 1617, 1576 и

1541  $\text{см}^{-1}$ . В длинноволновой области спектров отсутствуют полосы поглощения 1387, 1375, 1113, 518, 502, 472 и 459  $\text{см}^{-1}$  — для СОФУБИС и 1385  $\text{см}^{-1}$  — для СОФУРИМ. Более значительными становятся различия по ширине полос поглощения и интенсивностей линий с волновыми числами 1419, 1396, 1362, 1339 и 419  $\text{см}^{-1}$ . Особенно заметное визуальное отличие — смена синглета полосы поглощения 1385  $\text{см}^{-1}$  для СОФУБИС на более интенсивный и широкий дублет с максимумами при 1387 и 1375  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, в спектре СОФУРИМ отчетливо выражена интенсивная расщепленная полоса поглощения с максимумом 502  $\text{см}^{-1}$ , которая на спектре СОФУБИС не выделяется из шума (соотношение сигнал/шум менее 10 %).

Многие из полос поглощения спектра СОФУРИМ сохраняют свою индивидуальность в спектре цементного камня, полученного при гидратации цемента Горкал с добавлением 5 % отхода СОФУРИМ. Это обстоятельство свидетельствует о сохранении инертности некоторых компонентов добавки в процессах гидратационного твердения цемента. Вместе с тем, другие компоненты добавки вступают в химическое взаимодействие с продуктами гидратации цемента и оказывают влияние на процессы твердения цементного камня и набора его прочности за счет синтеза кристаллогидратных новообразований. Это подтверждается отсутствием на фурье — спектрограмме полос поглощения 2924, 2854, 1868, 1844, 1829, 1792, 1772, 1662, 1624, 1617, 1576, 1387, 1375, 1362, 1339, 1113, 1041, 518, 502, 472 и 459  $\text{см}^{-1}$ , которые на спектре добавки фиксируются. Кроме того, о существенных изменениях в характере химических связей между компонентами в цементном камне свидетельствует значительная разница в ширине полос поглощения 3724, 1733 и 419  $\text{см}^{-1}$ , а также изменения интенсивности и ширины полос поглощения 3735, 3649, 3618, 1699, 1684, 1670, 1653, 1569, 1558, 1541, 1521, 1508, 1489, 1457, 1396 и 669  $\text{см}^{-1}$ . Лишь полосы поглощения 3482, 3463, 3447, 1534, 687 и 459  $\text{см}^{-1}$  относятся непосредственно к колебаниям связей в соединениях, характерных для продуктов гидратационного структурообразования бездобавочного цементного камня.

Следуя рекомендациям [5—8], прежде всего рассмотрим область колебаний групп NH и OH (>2500  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы поглощения около 3700 и 3620  $\text{см}^{-1}$ , полагают [9, 10], относятся к OH<sup>-</sup>-группам или неассоциированной воде. На анализируемых спектрах эти полосы присутствуют в расщеплен-



ИК Фурье-спектрограммы  
 а — добавка СОФУБИС  
 б — добавка СОФУРИМ  
 в — цементный камень  
 из высокоглиноземистого  
 цемента марки  
 «Горкал 70» + 5 мас. %  
 добавки СОФУРИМ

ном виде, что обусловлено существенной вариабельностью валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп в составе гетерофазных кристаллогидратов. Различие кристаллогидратных соединений проявляется наиболее значительно в изменениях интенсивности и ширины полос поглощения  $3750$  и  $3724 \text{ см}^{-1}$ , а также  $3649$  и  $3618 \text{ см}^{-1}$ . Отметим также, что в анализируемой области присутствуют на ИК — спектрах СОФУРИМ и цементного камня полосы поглощения  $3546$ ,  $3526$  и  $3503 \text{ см}^{-1}$ , которые находятся в пределах колебаний группы  $\text{SO}_4^{2-}$  (для гипса

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — от  $3500$  до  $3550 \text{ см}^{-1}$  [10]). В добавке СОФУБИС наличие сульфатов не фиксируется.

В области валентных колебаний  $\text{CH}$  ( $2800$ — $3300 \text{ см}^{-1}$  [5] отметим в спектрах добавок наличие полос поглощения  $2924$  и  $2854 \text{ см}^{-1}$ , которые в спектре цементного камня находятся на уровне шумов. Эти полосы [5] рассматривают характеристическими для метоксигруппы  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , которые в составе цементного камня фактически отсутствуют.

В области прозрачности (1850—2700 см<sup>-1</sup>) [5] в исследуемых спектрах присутствует лишь дублет полос поглощения, отвечающий опорной частоте спектрометра. Следует отметить, что дублетом может маскироваться характеристическая частота связи Р—Н, идентифицируемая по полосе поглощения в области 2275—2440 см<sup>-1</sup> [5]. Кроме того, соединения фосфора часто характеризуются наличием дублетов из-за поворотной симметрии в структуре кристаллов, а на ветви дублета (см. рисунок) отмечается наличие «плеча».

В области двойной связи (1430—1950 см<sup>-1</sup>) [5] самыми распространенными и характеристическими группами являются карбонильные. Группа СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> идентифицируется по наличию полос погло-

щения 1457, 1436 и 1419 см<sup>-1</sup>, что характерно для колебаний СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> в карбонатах [3], а в области 860—880 и 750—700 см<sup>-1</sup> колебания отмечаются на уровне шума и расщепляют другие более интенсивные и широкие полосы поглощения. Наличие валентных колебаний двойной связи С=С проявляются присутствием на исследуемых спектрах полос поглощения в области 1690—1630 см<sup>-1</sup>, характерных для алифатических соединений и сопровождаемых наличием обертонов в области 1650—2000 см<sup>-1</sup> [5]. Интенсивность и ширина полос поглощения, отмеченных для группы СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> и связи С=С, значительно изменяются в спектрах добавок и цементного камня, что свиде-

#### Характеристики ИК-спектров

Волновое число полосы, см <sup>-1</sup>	СОФУРИМ		СОФУБИС		Горкал 70 + СОФУРИМ	
	Относительная интенсивность	Ширина, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Ширина, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Ширина, см <sup>-1</sup>
3902	0,052	6,78	0,052	6,80	0,050	6,81
3870	0,037	11,79	0,037	11,75	0,036	11,75
3853	0,099	6,98	0,098	6,93	0,093	6,82
3839	0,066	8,82	0,066	8,83	0,063	8,75
3820	0,053	7,26	0,052	7,25	0,050	7,30
3801	0,064	10,42	0,063	10,46	0,060	10,48
3750	0,040	8,57	0,040	8,57	0,039	8,73
3735	0,116	22,75	0,132	32,66	0,104	9,12
3724	0,025	96,18	0,025	107,48	0,024	121,53
3710	0,054	5,34	0,055	5,35	0,052	5,39
3689	0,058	5,75	0,057	5,78	0,054	5,74
3675	0,076	10,49	0,077	10,41	0,074	10,77
3649	0,142	8,61	0,115	6,77	0,151	10,75
3629	0,068	6,65	0,069	6,57	0,067	6,81
3618	0,037	10,53	0,038	12,78	0,034	12,69
3596	0,013	6,93	0,013	6,94	0,012	7,09
3587	0,044	5,83	0,045	5,89	0,041	5,64
3567	0,065	6,04	0,065	5,99	0,076	7,22
3546	0,031	7,17	—	—	0,028	6,26
3526	0,026	8,76	—	—	0,033	10,41
3503	0,021	10,86	—	—	0,020	11,37
3482	—	—	—	—	0,012	10,70
3463	—	—	—	—	0,007	30,78
3447	—	—	—	—	0,009	5,57
3421	—	—	—	—	0,005	4,64
2924	0,048	35,10	0,051	32,58	—	—
2854	0,017	14,84	—	—	—	—
2360	0,337	61,50	0,313	57,61	0,288	56,15
2342	0,048	17,05	0,049	17,29	0,051	16,11
1868	0,042	5,84	—	—	—	—

Волновое число полосы, см <sup>-1</sup>	СОФУРИМ		СОФУБИС		Горкал 70 + СОФУРИМ	
	Относительная интенсивность	Ширина, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Ширина, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Ширина, см <sup>-1</sup>
1844	0,036	6,69	—	—	—	—
1829	0,028	7,73	—	—	—	—
1792	0,036	7,11	0,036	11,72	—	—
1772	0,042	6,07	0,041	5,90	—	—
1749	0,032	5,69	0,027	5,22	0,034	5,47
1733	0,067	21,90	0,073	21,93	0,069	7,87
1717	0,066	5,30	0,067	5,32	0,064	5,17
1699	0,067	8,50	0,067	7,80	0,075	9,20
1684	0,071	6,61	0,075	6,81	0,062	6,22
1670	0,033	6,66	0,033	7,23	0,036	7,49
1662	0,008	2,45	0,008	1,06	—	—
1653	0,107	12,52	0,092	11,60	0,097	11,60
1648	0,012	8,33	0,011	0,19	0,010	7,95
1636	0,048	4,62	0,048	4,62	0,051	4,82
1624	0,027	12,91	0,015	12,07	—	—
1617	0,014	4,24	0,029	13,55	—	—
1576	0,024	0,07	0,025	0,11	—	—
1569	0,013	3,83	0,012	3,78	0,023	1,42
1558	0,078	4,90	0,077	4,79	0,069	4,61
1541	0,148	9,13	0,185	44,02	0,080	5,49
1534	—	—	—	—	0,007	15,25
1521	0,055	9,52	0,054	9,59	0,046	9,76
1508	0,093	5,07	0,092	5,15	0,182	43,38
1498	0,020	4,11	0,019	3,97	0,017	3,96
1489	0,051	4,99	0,052	5,11	0,058	5,59
1473	0,059	5,46	0,056	5,51	0,060	5,68
1465	—	—	—	—	0,005	3,27
1457	0,087	5,93	0,086	6,29	0,075	5,72
1436	0,031	11,10	0,029	11,41	0,028	11,62
1419	0,053	8,03	0,048	7,76	0,053	24,32
1396	0,045	7,38	0,025	5,83	0,032	6,29
1387	0,015	8,67	—	—	—	—
1385	—	—	0,106	10,89	—	—
1375	0,025	6,22	—	—	—	—
1362	0,025	4,86	0,015	3,68	—	—
1339	0,037	5,72	0,034	5,42	—	—
1113	0,012	115,80	—	—	—	—
1041	0,195	238,38	0,073	133,75	—	—
687	—	—	—	—	0,007	12,06
669	0,075	25,34	0,072	24,61	0,101	57,22
518	0,028	6,66	—	—	—	—
502	0,012	113,12	—	—	—	—
472	0,141	64,40	—	—	—	—
459	0,014	26,52	—	—	—	—
419	0,075	21,64	0,087	7,63	0,073	8,02

тельствует о различии соединений с их участием в составах исследуемых проб. В интервале волновых чисел от 1650 до 1540  $\text{см}^{-1}$  проявляют себя полосы поглощения, характеризующие ионизированные карбоксильные группы и плоскостные деформационные колебания  $\text{N}=\text{O}$  в нитратах [5]. Логично отнести полосы поглощения, 1653, 1648 и 1636  $\text{см}^{-1}$  к деформационным колебаниям кристаллизационной воды; 1624, 1617 и 1576  $\text{см}^{-1}$  — связи  $\text{N}=\text{O}$  в нитратных кристаллогидратах, а 1659, 1558 и 1541  $\text{см}^{-1}$  — ионизированным карбоксильным группам. В составе цементного камня колебания группы  $\text{N}=\text{O}$  видоизменяются, так как полосу поглощения 1534  $\text{см}^{-1}$  относят к  $\nu_2$  колебаниям трехатомной группы  $\text{NO}_2^-$  [5], и она характерна только для спектра цементного камня.

В области «отпечатков пальцев» (ниже 1500  $\text{см}^{-1}$ ) [5], кроме характеристического поглощения отдельных типов молекул наблюдается ряд идентификационных групповых частот. Возможное присутствие органических примесей в добавках обуславливает необходимость отметить наличие вероятных ножничных колебаний метиленовой группы вблизи 1467  $\text{см}^{-1}$  и симметричное колебание около 1380  $\text{см}^{-1}$ , в том числе и дублет (1387, 1375  $\text{см}^{-1}$ ) может указывать на геминальные диметильные группы [5]. Некоторые полосы поглощения в области 1650—2000  $\text{см}^{-1}$  могут быть обусловлены обертонами связи  $\text{C}-\text{H}$  в высокозамещенных алифатических соединениях. В то же время, колебания сульфогруппы  $\text{SO}_4^{2-}$  обуславливает полосы поглощения в области 1415—1390  $\text{см}^{-1}$ , что должно сказываться на изменениях характеристик вышеназванных групповых частот. В области 1380—1310  $\text{см}^{-1}$  находятся области поглощения сульфонамидов  $\text{RSO}_2\text{N}^{2+}$ , в области 1390—1360 и 1080—1025  $\text{см}^{-1}$  — сульфонилнитратов  $\text{RSO}_2\text{NO}_3$  и сульфонилфторидов  $\text{RSO}_2\text{F}$  (R — углеводородный заместитель).

В области 1000—1100  $\text{см}^{-1}$  характерны валентные колебания связи  $\text{Si}-\text{O}$  и групповые колебания  $\text{PO}_4^{2-}$ . Внеплоскостные деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  могут обуславливать полосы поглощения в интервале 900—670  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения 669  $\text{см}^{-1}$  характеристическая для группы  $\text{SO}_4^{2-}$  в составе двухводного гипса. Деформационным колебаниям связи  $\text{Si}-\text{O}$

отвечают полосы поглощения в интервале 620—460  $\text{см}^{-1}$  [5]. Отметим, что в спектре цементного камня с добавкой СОФУРИМ характерная для колебаний связи  $\text{Si}-\text{O}$  область имеет существенно диффузный характер, что свидетельствует о ее значительном вхождении в состав гелевой части и в аморфные или крипстокристаллические кристаллогидратные сростки.

Проверка картотеки спектров эталонных веществ [5, 10] позволяет отметить видоизменения в кристаллической решетке низкотемпературного кварца, присутствующего в исследованных пробах, но не проявляющих все характерные полосы поглощения. Высока вероятность присутствия двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  во всех пробах, но из характерных для него полос поглощения 3543, 3240, 1685, 1162 и 668  $\text{см}^{-1}$  не выделяются по интенсивности от шума полосы 3240 и 1162  $\text{см}^{-1}$ . В пробах добавок присутствуют полевые шпаты, скорее всего не в форме триклинного микролина или моноклинного ортоклаза  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (характеристические полосы: 590 и триплет 1005, 1043 и 1128  $\text{см}^{-1}$ ), а в калийнатрийзамещенной форме в виде санидина  $(\text{K}, \text{Na})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8]$ , для которого в исследуемых спектрах наблюдается близкий к характеристическому дублет (1030 и 1122  $\text{см}^{-1}$ ). Однако полоса поглощения около 590  $\text{см}^{-1}$ , характерная для полевых шпатов, не превышает по интенсивности 10 % от уровня шумов. В анализируемых спектрах проб карбонатные примеси присутствуют не только в виде кальцита, но и в виде более сложнзамещенных соединений — хунгита  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$  и гидромагнезита  $\text{Mg}_5[(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Для хунгита характерно наличие дублета 1528 и 1508  $\text{см}^{-1}$ , а для гидромагнезита — триплета 1535, 1490 и 1430  $\text{см}^{-1}$ . Близкие к указанным значениям полосы поглощения в спектрах исследуемых проб имеются (1436, 1489, 1521 и 1508  $\text{см}^{-1}$ ). Кроме того, по полосам поглощения 3960, 3792, 3699, 3660 (отвечают за колебания  $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$  в каолините), а также 3642 (связь  $(\text{Mg}, \text{Al})-\text{O}-\text{H}$ ), 3624 ( $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ ), 3420 ( $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ), 2225 ( $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ), 1630 ( $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ), 1186 ( $\text{Si}-\text{O}$ ), дублет 1115 и 1090 ( $\text{Si}-\text{O}$ ), дублет 1038 и 1026 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), 915 ( $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ ), 878 ( $(\text{Al}, \text{Fe})-\text{O}-\text{H}$ ), 845 — 835 ( $(\text{Al}, \text{Mg})-\text{O}-\text{H}$ ), 796 ( $\text{Mg}-\text{O}-\text{H}$ ), 695 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ ), 522 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ ), 474 ( $\text{Si}-\text{O}$ ), 467 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ ), 450 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ ) и 426  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{Si}-\text{O}$ ), отвечающих монтмориллониту  $[(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})_2(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , — можно идентифицировать наличие примесей глинистых минералов. Не исключено при-



сутствие примесей гидрослюд, а также талька ( $1043\text{ см}^{-1}$  связь Si—O;  $1018\text{ см}^{-1}$  связь Si—O—Si;  $669\text{ см}^{-1}$  связь Si—O—Mg;  $691\text{ см}^{-1}$  связь Si—O—Al;  $647\text{ см}^{-1}$  связь Si—O;  $519\text{ см}^{-1}$  связь Si—O—Al;  $503\text{ см}^{-1}$  связь Al—O—H;  $465\text{ см}^{-1}$  связь Mg—O;  $452\text{ см}^{-1}$  связь Si—O—Mg;  $428\text{ см}^{-1}$  связь Si—O).

## Выводы

В результате проведенных исследований дополнены сведения о химическом и минералогическом составех кремнеземосодержащих добавок, перспективных для применения в огнеупорных бетонах и торкрет-массах на высокоглиноземистых цементах. Получены новые данные о примесях в исследуемых минеральных добавках и участии их компонентов в формировании цементного камня на основе высокоглиноземистого цемента. Анализ ИК фурье-спектрограмм показал наличие в минеральных добавках органических микропримесей с вероятным содержанием непредельных углеводородов, в том числе замещенных и содержащих метильные, диметильные группировки, сульфонамиды, сульфонилфториды и сульфонилнитраты, возможно, и фосфаты. Детализированы виды микропримесей неорганического характера и установлено, что карбонаты в добавках представлены не только кальцитом, но и более сложнзамещенными минералами — хунтитом и гидромагнезитом. Спрогнозирована вероятность присутствия в анализируемых пробах двухводного гипса, полевых шпатов, в том числе санидина, а также глинистых веществ каолинито-монтмориллонитового типа и талько-гидрослюдистых минералов.

Идентифицирована глубокая химическая трансформация органических примесей, серо- и азотсодержащих группировок в процессах гидратационного твердения цементного камня с исследуемой добавкой. Характерные для этих примесных соединений типы химической связи в гелеобразных и кристаллических продуктах гидратации цементного камня не сохраняются, образуя другие соединения. Разрыв двойных углеродных связей и деструкция отмеченных группировок органических примесей повышает число степеней свободы структурных элементов и оказывает позитивное влияние на подвижность компонентов на стадии коагуляции цементного теста с добавкой.

В составе цементного камня значительные изменения фиксируются и для карбонатных примесей, талько-гидрослюдистые минералы разлагаются фактически

полностью и их полосы поглощения на фурье — спектрограмме цементного камня не идентифицируются.

Вместе с тем, основные компоненты добавок (кварц, полевые шпаты) имеют нарушения кристаллической решетки (часть их характеристических полос поглощения на спектрах не наблюдается), что позволяет проявлять повышенную активность при формировании кристаллогидратных сростков цементного камня. Определенная часть добавки в составе цементного камня остается неизменной, и она проявляет себя в роли инертного заполнителя, компенсирующего контракционные эффекты на стадии набора прочности цементного камня. Таким образом, применение исследованных минеральных добавок в огнеупорных бетонах и торкрет — массах на высокоглиноземистых цементах представляется перспективным в соответствии с оказываемым модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набор прочности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Плугин А.Н., Плугин А.А., Трикоз Л.В.* и др. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них // Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов; в 3-х т. — Т. 1. — К.: Наукова думка, 2011. — 331 с.
2. *Парр К., Симонен Ф., Муха В.И.* и др. Алюминаткальциевые цементы для бетонов с пониженным содержанием цемента // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 135—141.
3. *Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В.* Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства / Справочное пособие. — М.: Стройиздат, 1994. — 584 с.
4. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения / Сб. статей // Пер. с франц. и англ. под ред. *Жижина Г.Н.* — М.: Мир, 1972. — 352 с.
5. *Смит А.* Прикладная спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 328 с.
6. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Изд-во МГУ, 1967. — 189 с.
7. *Бойчинова Е.С., Брынзова Е.Д., Мохов А.А.* и др. Инфракрасная спектроскопия. — Л.: Изд-во ЛТИ, 1972. — 51 с.
8. *Томпкинс Х.* Инфракрасная отражательно — абсорбционная спектроскопия. Методы анализа поверхности / Под ред. *А. Задерны.* — Пер. с англ. *В.В. Кораблев* и *Н.Н. Петров.* — М.: Мир, 1979. — С. 543—570.
9. *Lander K., Schreyer W.* Infrared and Powder X-Ray Diffraction on Studies on the Polymorphism on Cordierite // Amer. Mineralogist. — 1969. — V. 54 (9/10). — P. 1442—1459.
10. *Van der Marel H.W., Beutelspacher H.* Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. — Amsterdam — Oxford — New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. — 396 p.