

Долотова Раиса Григорьевна

**НЕАВТОКЛАВНЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО И
ТЕХНОГЕННОГО НИЗКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск 2006

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Верещагин Владимир Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Себелев Иван Михайлович

кандидат технических наук, доцент

Зырянова Валентина Николаевна

Ведущая организация:

Государственное учреждение НИИ Строительных материалов при Томском Государственном архитектурно-строительном университете, г. Томск

Защита состоится 19 декабря 2006 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 17 ноября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета,

кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания эффективных строительных материалов с повышенным уровнем эксплуатационных свойств при использовании местного природного и техногенного сырья, не соответствующего основным требованиям действующих стандартов. Это обеспечит устойчивое и экономически целесообразное развитие сырьевой базы материалоемкой промышленности строительных материалов, значительное снижение экологической напряженности в регионах, однако требует разработки научно-обоснованных приемов подготовки и переработки нестандартного сырья, например, в технологии ячеистого бетона неавтоклавного твердения.

На современном этапе развития строительной индустрии и тенденции роста инвестиционной активности в строительном комплексе изделия из ячеистого бетона являются весьма перспективными строительными материалами т.к. при малой объемной плотности обладают достаточной прочностью, необходимой как для производства изделий конструкционного назначения, так и материалов с хорошими теплоизоляционными свойствами.

Актуальность расширения сырьевой базы кремнеземистых заполнителей для производства ячеистого бетона вызвана тем, что хорошо изученные и традиционно широко используемые в качестве заполнителей ячеистых бетонов кварцевые пески, содержащие не менее 90 % SiO_2 , в отдельных регионах России отсутствуют.

Доступными источниками местного кремнеземсодержащего сырья, как потенциального резерва минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов, являются полевошпатово-кварцевые пески и техногенные отходы в виде вскрышных пород, зол-уноса ТЭЦ, использование которых в производстве ячеистых бетонов предусматривается минимумом требований соответствующих стандартов, не обеспечивающих индивидуальных подходов к решению проблем, связанных с особенностями их химико-минералогического состава и технологических свойств кремнеземсодержащих материалов в качестве заполнителей ячеистого бетона. Поэтому комплексные исследования низкокремнеземистых природных и техногенных сырьевых материалов в составе неавтоклавных ячеистых бетонов различного назначения с повышенным уровнем эксплуатационных свойств обоснованы и целесообразны.

Диссертационная работа выполнялась в рамках вузовского гранта Тывинского государственного университета (2005 г.) «Получение газобетона неавтоклавного твердения на основе минерального сырья Республики Тыва», и Республиканской целевой программы «Приоритетные направления фундаментальных и прикладных научных исследований на период 2003-2010 гг.».

Объект исследования – неавтоклавный ячеистый бетон на основе портландцемента с использованием низкокремнеземистого сырья.

Предмет исследования – природные и техногенные сырьевые материалы с низким содержанием свободного кремнезема и процессы формирования фазового состава, структуры и функциональных свойств неавтоклавного ячеистого бетона на основе портландцемента с использованием низкокремнеземистого сырья в качестве заполнителя.

Цель работы: разработка составов и технологии неавтоклавного ячеистого бетона на основе портландцемента с использованием природного и техногенного низкокремнеземистого сырья.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- Комплексные исследования свойств некондиционных природных (песок) и техногенных (вскрышные породы угледобычи, зола-унос ТЭЦ) кремнеземистых заполнителей с целью определения обобщенного показателя оценки их пригодности для технологии неавтоклавного ячеистого бетона.
- Разработка и исследование технологических приемов активизации низкокремнеземистых заполнителей неавтоклавного ячеистого бетона.
- Разработка и исследование рациональных составов ячеистобетонных масс с учетом особенностей химико-минералогического состава кремнеземистых заполнителей и эксплуатационных свойств неавтоклавного ячеистого бетона различного назначения.
- Исследование особенностей протекания процессов поризации (вспучивание и вызревание) неавтоклавных ячеистых бетонов с использованием природных и техногенных низкокремнеземистых заполнителей.
- Изучение влияния различных технологических добавок на процессы структурообразования ячеистого бетона неавтоклавного твердения с использованием низкокремнеземистого заполнителя.
- Оптимизация составов и технологических параметров получения дисперсно-армированного ячеистого бетона неавтоклавного твердения повышенной прочности.
- Разработка технологии и практических рекомендаций по изготовлению ячеистого бетона неавтоклавного твердения с использованием низкокремнеземистых заполнителей.

Научная новизна

1. Установлено, что полевошпатово-кварцевые породы и кислые золы проявляют повышенную алюминатную (ферритную) активность по отношению к насыщенным растворам гипса и извести с образованием растворимых форм гидросульфоалюминатных (ферритных) соединений калия, натрия и кальция, что позволяет эффективно использовать их в качестве заполнителей ячеистых бетонов.

2. Установлено, что использование фракционированных порошков низкокремнеземистого заполнителя (фракции 0,315-0,14 и 0,14 мм и менее) способствует формированию равномерной и мелкопористой структуры ячеистого бетона при эффективном снижении пористости материала межпоровых перегородок, а обработка заполнителя раствором гидроксида кальция в течение 3-5 минут при перемешивании приводит к образованию на поверхности зерен заполнителя пленочных покрытий (оболочек) из гидроксида кальция, активно участвующего в химическом взаимодействии с микрокремнеземом (в количестве 5 %) с дополнительным образованием на границе раздела фаз заполнитель-цементная связка гидросиликатов кальция, обеспечивающих прочный контакт с продуктами твердения цемента и упрочнение ячеистого бетона в 1,9-3,4 раза.

3. Установлено, что комплексная добавка полуводного гипса и жидкого натриевого стекла в количестве 4 % стабилизирует поризованные ячеистобетонные массы с низкокремнеземистым заполнителем в течение 40-90 минут, что обусловлено быстрым схватыванием и твердением полуводного гипса и взаимодействием жидкого стекла с гидроксидом кальция с дополнительным образованием гидросиликатов кальция, а введение асбестовых волокон размерами от 0,05 до 2 мм в количестве 6 % обеспечивает эластичность, оптимальные геометрические показатели и повышение прочности межпоровых перегородок и ячеистобетонных изделий.

Практическая значимость работы:

1. Предложены химические показатели качества в виде коэффициента активности и гидравлической активности (по М.И. Стрелкову), учитывающие особенности поведения полевошпатово-кварцевых пород и кислых зол в цементосодержащих системах, позволяющие оценивать пригодность низкокремнеземистых сырьевых материалов (полевошпатово-кварцевой минерализации и кислых зол) в качестве заполнителей ячеистого бетона и определяющих возможности управления составами и свойствами ячеистобетонных масс, обеспечивающих повышенный уровень эксплуатационных свойств ячеистобетонных изделий.

2. Предложены оптимальные количества добавок различного назначения (известь – 5-7 %, микрокремнезем – 5 %, жидкое стекло – 2 %, полуводный гипс – 2 %, асбестовые волокна 6 %), обеспечивающие регулируемую устойчивость ячеистобетонных масс и повышенные эксплуатационные характеристики ячеистого бетона.

3. Разработаны составы и технология неавтоклавных ячеистых бетонов с использованием низкокремнеземистых заполнителей с объемной плотностью 500-1100 кг/м³ и пределом прочности при сжатии от 1,85 до 6,25 МПа и проведены их промышленные испытания.

4. Результаты полученных исследований используются в учебном процессе (лекции, лабораторные работы и практические занятия, выпускные квалификационные работы) при подготовке дипломированных специалистов по специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и специализации «Технология цемента».

Автор защищает:

– Химические показатели качества в виде коэффициента активности $K_{\text{акт}} = (\text{CaO} + \text{R}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ и гидравлической активности (по М.И. Стрелкову) для оценки пригодности природных и техногенных низкокремнеземистых заполнителей ячеистого бетона неавтоклавного твердения.

– Научно и экспериментально обоснованные технологические приемы подготовки природных и техногенных низкокремнеземистых заполнителей, определяющих особенности формирования качественной структуры неавтоклавного ячеистого бетона.

– Влияние добавок извести, полуводного гипса, жидкого натриевого стекла, микрокремнезема, волокон асбеста на процессы фазообразования и формирования структуры и свойств неавтоклавного ячеистого бетона.

– Разработанные составы и технологию неавтоклавного ячеистого бетона с повышенным уровнем эксплуатационных свойств при использовании природных и техногенных низкоремнеземистых заполнителей (защищены двумя патентами РФ) и результаты промышленных испытаний ячеистых бетонов.

Автор выражает благодарность к.т.н., доценту кафедры технологии силикатов Томского политехнического университета В.Н. Смиренской за консультации и оказанную помощь при постановке научных экспериментов.

Апробация работы. Диссертационная работа и ее отдельные части докладывались и обсуждались на ежегодных научно-практических конференциях преподавателей, сотрудников и аспирантов Тывинского государственного университета (г. Кызыл, 2003-2006 г.г.); Всероссийской научно-практической конференции «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов» (г. Красноярск, 2003 г.); VII Международном научно-техническом симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2003 г.); III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2004 г.); IV Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (г. Бийск, 2004 г.); читательской научно-технической конференции ««Журнал «Строительные материалы» - 50 лет с отраслью»» (г. Новосибирск, 2005 г.); 63-ей научно-технической конференции НГАСУ (г. Новосибирск, 2006 г.); Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2006 г.).

Публикации по работе. По материалам диссертационной работы опубликованы 16 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференций, в том числе 4 статьи в специализированных научных журналах, получены 2 патента РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 160 наименований; содержит 180 страниц машинописного текста и включает 58 рисунков, 45 таблиц и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (*Современные представления об особенностях формирования прочностных структур ячеистого бетона неавтоклавного твердения*) представлен аналитический обзор научных публикаций о технологии ячеистых бетонов различного назначения и возможных путях повышения их прочностных характеристик. Фундаментальные исследования по эффективности традиционных и новых направлений получения и применения ячеистых бетонов проводятся в Центре ячеистых бетонов (г. Санкт-Петербург), ОАО «ВНИИСтром им. П.П. Будникова» и НИИЖБ (г. Москва) и др.

Теоретические основы технологии ячеистых бетонов разрабатывались и развиваются в работах А.В. Волженского, Х.С. Воробьева, К.Э. Горяйнова,

Ю.М. Баженова, Ю.П. Горлова, А.П. Меркина, И.Б. Удачкина, Ю.В. Гудкова, Д.И. Гладкова и др. Анализ литературных данных по составам и особенностям технологии неавтоклавных ячеистых бетонов, определяющим формирование их оптимальной ячеистой структуры и прочностных свойств, показывает, что это обусловлено влиянием различных технологических факторов, более изученными из которых являются виды и свойства вяжущих и традиционные кремнеземистые заполнители (кварцевый песок, золы, шлаки), отвечающие, как правило, основным требованиям существующих стандартов. В научной и технической литературе имеются единичные публикации об использовании нестандартных видов кремнеземсодержащего сырья в технологии ячеистого бетона неавтоклавного твердения, например, пород полевошпатовой минерализации (В.Ф. Завадский, К.К. Эскуссон), кислых зол (Г.И. Овчаренко, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко), т.е. сырьевых материалов с низкими значениями кремнеземистой составляющей.

На основании проведенного анализа литературных источников обоснованы и сформулированы цель и задачи исследований, при этом в качестве исходной посылки принята повышенная активность алюминатной (ферритной) составляющей низкокремнеземистых заполнителей и возможности управления качеством неавтоклавного ячеистого бетона при разработке новых приемов подготовки низкокремнеземистого сырья.

Во второй главе (*Исходные материалы. Методы и методики исследований*) представлены данные о сырьевой базе и общая характеристика свойств сырьевых материалов, используемых в качестве основных компонентов и в виде добавок при исследовании неавтоклавных ячеистых бетонов различного функционального назначения. Приводятся основные сведения о методах и методиках исследований исходных сырьевых материалов, ячеистобетонных масс, сырцовых образцов-изделий и ячеистого бетона. Проведен сравнительный анализ стандартизованных и предлагаемых в современной литературе методик расчета состава ячеистобетонных масс, обосновывается структурно-методологическая схема выполнения исследований по теме диссертационной работы.

В качестве вяжущего ячеистобетонных масс использовался портландцемент М 400, выпускаемый ОАО «Топкинский цемент», а кремнеземистых заполнителей - природный песок Кызылского месторождения и техногенные отходы в виде вскрышных пород угледобычи и золы-унос Кызылской ТЭЦ. Для обеспечения необходимых условий поризации и стабилизации ячеистобетонных масс, повышения эксплуатационных свойств готовых изделий исследовалось влияние технологических добавок гидратной извести, полуводного гипса, жидкого натриевого стекла, микрокремнезема и продуктов асбестообогащения.

Для решения поставленных в работе задач по исследованиям свойств, процессов структурообразования и твердения ячеистобетонных масс привлечен широкий спектр стандартизованных и современных методов анализа: химический, рентгенофазовый (ДРОН-3М), комплексный термический (Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500 D), электронно-микроскопический (JSM-6500F, JSM-840 фирмы «Jeol»); методов и методик определения физико-механических, технологических и специальных свойств, принятых в технологии ячеистого бетона.

В соответствии со структурно - методологической схемой экспериментальная работа включает комплексное изучение свойств природных и техногенных кремнеземсодержащих заполнителей ячеистых бетонов и определение показателей качества для оценки их пригодности в технологии ячеистых бетонов неавтоклавного твердения, исследование технологических приемов подготовки низкокремнеземистых заполнителей, разработку компонентного состава ячеистобетонных масс, изучение процессов формирования ячеистой структуры и твердения ячеистых бетонов. Выполнение работы завершается разработкой составов и технологии получения неавтоклавного ячеистого бетона различного функционального назначения с улучшенными показателями эксплуатационных свойств на основе портландцемента с использованием низкокремнеземистого природного и техногенного сырья в качестве заполнителей.

В третьей главе (*Комплексное исследование свойств природных и техногенных кремнеземистых заполнителей неавтоклавного ячеистого бетона*) изложены результаты исследований (на примере сырьевых материалов Тывинской республики) природных (песок) и техногенных (вскрышные породы, зола-унос) кремнеземистых материалов и определения показателей активности нестандартного кремнеземистого сырья для оценки пригодности и дальнейшего прогнозирования его поведения в процессах поризации ячеистобетонных масс и тепловлажностной обработки при получении неавтоклавного газобетона различного назначения. Приведены сведения о сырьевой базе кремнеземсодержащих сырьевых материалов республики Тыва, позволяющие обосновать необходимость их широкого вовлечения в производство эффективных строительных материалов.

Петрографическим анализом исследуемых кремнеземистых материалов установлены их вещественный состав и морфологические характеристики, показано, что основными минералами песка и вскрышных пород являются β -кварц и минералы полевых шпатов в различном соотношении с незначительными включениями ассоциирующих примесей, представленных глинистым веществом, слюдой, железосодержащими включениями и имеющих зерна остроугольной, полуокатанной, реже обломочной формы с шероховатой и раковистой поверхностью. По данным рентгенофазового анализа содержание минералов распределяется следующим образом: песок Кызылского месторождения - ортоклаз > β -кварц > альбит > анортит > кальцит; вскрышные породы угледобычи - ортоклаз > β -кварц > альбит > анортит > кальцит, т.е. песок и вскрышные породы относятся к полевошпатово-кварцевой минерализации. Особенностью вещественного состава золы-уноса является наличие до 85 % оплавленных стекловидных зерен шаровидной формы, представленных β -кварцем, плотнospеченным глинистым веществом, невыгоревшей органикой и небольшим количеством игольчатых кристаллов муллитового состава, включениями карбонатов и оксидов железа с множественными дефектами на поверхности зерен.

Изучение гранулометрического состава кремнеземсодержащих материалов показывает, что они, являясь средне- (песок) и крупнодисперсными (вскрыша), не обеспечат устойчивости ячеистобетонных масс в процессе их газозвспучивания и вызревания.

При подготовке кремнеземистых заполнителей (песок, вскрыша) производился их помол до удельной поверхности $2500 \text{ см}^2/\text{г}$, обеспечивающей необходимую степень дезинтеграции кристаллов основных минералов исследуемых пород, позволяющую прогнозировать повышение их химической активности и возможность последующего фракционирования измельченных материалов с достаточным уровнем выхода полезного продукта. Сравнительный анализ химических характеристик природных и техногенных кремнеземсодержащих сырьевых материалов (исходных и фракционированных) приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных и фракционированных кремнеземсодержащих сырьевых материалов

Кремнезем-содержащий материал	Содержание оксидов, % (мас)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	ΔM _{прк}	Сумма
Песок								
Исходный	65,06	17,37	3,97	6,60	1,47	3,50	2,04	100,01
0,63-0,315, мм	63,08	15,81	7,93	7,30	1,0	3,0	1,90	100,02
0,315-0,14, мм	63,63	15,28	6,74	7,68	1,0	4,67	1,0	100,00
0,14 мм и менее	58,57	14,40	6,34	8,50	1,01	7,23	3,96	100,01
Вскрышные породы								
Исходный	68,96	11,73	4,65	2,50	2,48	4,04	5,65	100,01
0,63-0,315, мм	69,88	12,01	4,12	5,00	1,12	4,58	3,36	100,07
0,315-0,14, мм	69,45	12,24	2,36	5,60	1,0	5,90	3,39	99,94
0,14 мм и менее	67,52	12,75	1,91	7,00	0,35	8,01	2,48	100,02
Зола-унос								
Исходный	40,18	13,13	10,97	11,73	2,60	1,00	18,62	99,23
0,63-0,315, мм	39,34	12,75	10,92	10,90	5,00	0,53	20,56	100,0
0,315-0,14, мм	40,92	12,76	10,12	10,70	4,50	0,61	20,40	100,01
0,14 мм и менее	42,42	13,65	9,14	11,60	4,0	0,94	18,27	100,02

Исследуемое сырье является низкокремнеземистым и не отвечает требованиям, предъявляемым к кремнеземистым заполнителям для технологии ячеистого бетона, причем в песке и вскрышных породах с увеличением степени дисперсности фракции содержание щелочных оксидов увеличивается, что свидетельствует о выраженной полевошпатовой минерализации их более тонких фракций и подтверждается рентгенофазовыми исследованиями.

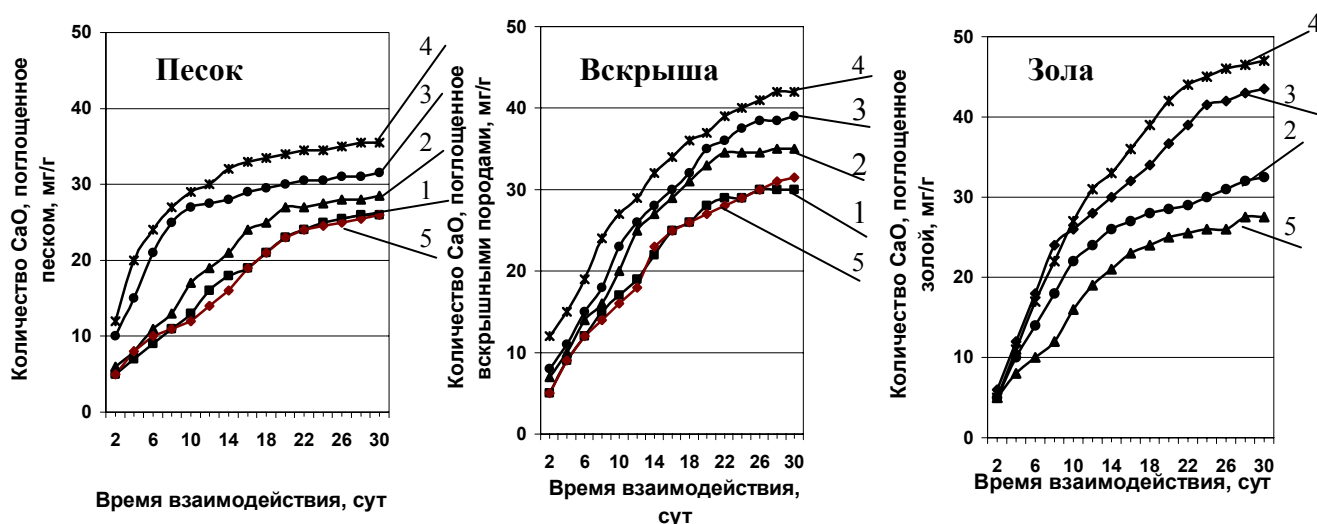
Для оценки качества и пригодности как природного, так и техногенного сырья в технологии вяжущих и изделий на их основе, наиболее распространены модули основности и качества, анализ расчета которых не позволяет дать однозначную оценку качества и пригодности сырья, так как модули не учитывают особенностей поведения пород полевошпатовой минерализации и кислых зол в цементосодержащих системах. Для определения коэффициента активности низкокремнеземистого сырья предложена формула: $K_{\text{акт}} = (\text{CaO} + \text{R}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, которая более полно определяет характер взаимодействия полевошпатовых пород и кислых зол с цементными составляющими с образованием гидросульфатно-алюминатных (ферритных) соединений, установленных методом рентгенофазового анализа, и согласуется с данными гидравлической активности низкокремнеземистого сырья, табл. 2.

В соответствии с принятым в современной практике порядком оценки свойств сырьевых материалов, включающим: определение химического и минерального состава, уровень физико-механических и технологических свойств, экологические характеристики, в работе сделан акцент на комплексное изучение реакционной способности низкокремнеземистых материалов по отношению к растворам, имитирующим составы цементосодержащих систем, табл. 2.

Таблица 2 – Реакционная способность полидисперсных и фракционированных низкокремнеземистых сырьевых материалов

Вид кремнеземистого материала, его фракции, мм	Показатель активности, $(CaO+R_2O)/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$	Гидравлическая активность по поглощению из насыщенного раствора, мг/г	Потенциальная реакционная способность по содержанию растворимого SiO_2 , ммоль/л	Пуццолановая активность по поглощению извести при кипячении, %	Гидравлическая активность по поглощению гипса из насыщенного раствора
Кварцевый песок	0,24	45	36,0	3,95	38,5
Полевошпатово-кварцевый песок ($S_{уд} = 2500 \text{ см}^2/\text{г}$)	0,47	26,00	30,00	1,67	170
1,25-0,63	-	26,00	-	1,0	168
0,63-0,315	0,43	28,50		1,25	174
0,315-0,14	0,56	31,50		1,6	183
0,14 и менее	0,76	35,50		1,5	185
Полевошпатово-кварцевые вскрышные породы ($S_{уд} = 2500 \text{ см}^2/\text{г}$)	0,40	31,50	35,00	1,89	185
1,25-0,63	-	30,01	-	1,1	177
0,63-0,315	0,59	35,10		1,4	180
0,315-0,14	0,79	39,15		1,8	185
0,14 и менее	1,02	42,07		1,66	190
Зола-унос ($S_{уд} = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$)	0,52	43,50	52,00	3,0	200
0,63-0,315	0,48	27,50	-	2,08	190
0,315-0,14	0,49	32,50		2,45	200
0,14 и менее	0,55	47,10		2,90	215

Гидравлическая активность золы в сравнении с активностью песка и вскрышных пород (табл. 2 и рис. 1) определяется наличием в более тонких фракциях золы аморфизированных продуктов обжига глинистых веществ с повышенной микропористостью частиц. С увеличением степени дисперсности золы наблюдается частичное разрушение стеклообразных оболочек и вскрытие активных поверхностей золы, в результате чего ее химическая активность повышается, что связано с процессами химической активации поверхности частиц золы высокощелочным раствором извести, обусловленной поверхностным корродированием стеклообразной поверхности частиц и зерен золы и образованием на поверхности частиц золы-унос осадков из гидроксида кальция. Это послужило обоснованием к разработке технологических приемов обработки поверхности зерен низкокремнеземистых заполнителей насыщенным раствором гидроксида кальция с целью их активизации.



Фракции, мм: 1 – 1,25-0,63; 2 – 0,63-0,315; 3 – 0,315-0,14; 4 – 0,14 и менее;
 5 – полидисперсные низкокремнеземистые материалы
 (песок, вскрыша - $S_{уд}=2500 \text{ см}^2/\text{г}$; зола - $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$)

Рисунок 1 – Кинетические кривые связывания оксида кальция полидисперсными и фракционированными низкокремнеземистыми сырьевыми материалами из насыщенного раствора извести при взаимодействии в течение 30 суток

В соответствии с требованиями ОСТ 21-9-90 «Добавки активные для цемента. Активные минеральные добавки. Технические условия» исследуемые в работе низкокремнеземистые сырьевые материалы могут быть классифицированы как малоактивные (гидравлическая активность менее 50 мг/г), а учитывая предложенный показатель активности пригодными для технологии ячеистых бетонов могут быть определены низкокремнеземистые сырьевые материалы с коэффициентом $K_{акт} \geq 0,5$. Сравнительный анализ определения реакционной способности низкокремнеземистых материалов позволяет расположить их в ряд активности: зола-унос > вскрышные породы > песок.

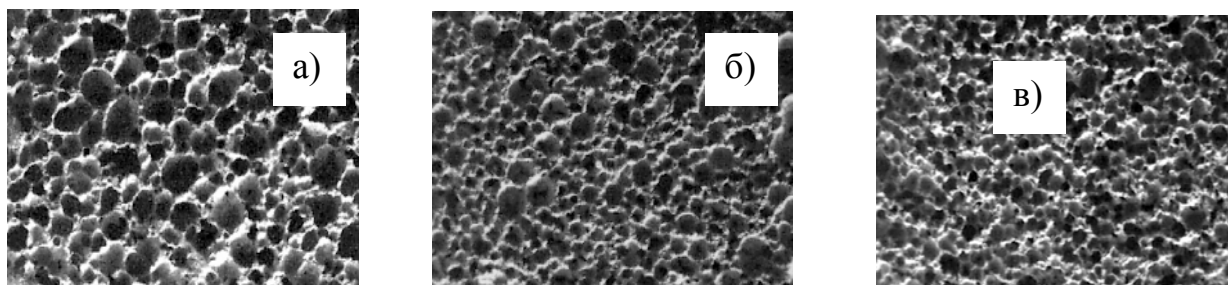
В четвертой главе (Исследование физико-химических процессов формирования фазового состава, ячеистой структуры и свойств газобетона неавтоклавно́го твердения с использованием низкокремнеземистого сырья) приведены результаты исследований по формированию качественной ячеистой структуры на стадии поризации ячеистобетонных масс и после тепловлажностной обработки готовых изделий ячеистого бетона, фазового состава и эксплуатационных свойств газобетона неавтоклавно́го твердения с использованием низкокремнеземистых заполнителей и различных технологических добавок.

Задача получения неавтоклавно́го ячеистого бетона с повышенным уровнем прочностных характеристик на основе портландцемента при использовании низкокремнеземистого сырья и различных добавок решается при исследовании поведения низкокремнеземистых заполнителей в составе ячеистобетонных масс, определении их оптимального содержания и дисперсности; выборе водотвердого отношения; изучении влияния добавок извести, гипса, жидкого стекла и микрокремнезема на структурообразование, фазовый состав и эксплуатационные свойства газобетона.

Прочностные свойства неавтоклавных газобетонов на основе портландцемента с использованием различных видов полидисперсных низкокремнеземистых заполнителей с удельной поверхностью, равной $2500 \text{ см}^2/\text{г}$, (для золы уноса $S_{\text{уд}}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$) при изменяющемся отношении компонентов - портландцемент:кремнеземистый заполнитель от $(100\div 20):(0\div 80)$ имеют четко выраженные тенденции к снижению с увеличением содержания низкокремнеземистого заполнителя в составе ячеистобетонных масс во всем диапазоне исследуемых плотностей газобетона от 500 до 1100 кг/м^3 . Оптимальное содержание низкокремнеземистого заполнителя в составе ячеистобетонных масс с учетом достижения минимально допустимых значений прочностных характеристик ячеистого бетона принято равным 40 % (мас.).

При использовании в составе ячеистобетонных масс полидисперсных низкокремнеземистых заполнителей отмечалось формирование неравномерно-пористой макроструктуры образцов, характеризующейся наличием продольных, щелевидных дефектов, и плотностью, отличающейся по высоте образца. Поэтому с целью увеличения прочностных свойств газобетона изучались возможности использования и влияние фракционированных низкокремнеземистых заполнителей на формирование ячеистой структуры (рис. 2) и свойства ячеистобетонных масс и готового изделия.

Введение в ячеистобетонные массы песка фракции 0,63-0,315 мм способствует формированию пористой структуры с отдельными деформированными порами, рис. 2 а, которые иногда сообщаются между собой, образуя изломанные щелевидные поры с размерами 0,5-3 мм, что изменяет геометрию и плотность межпоровых перегородок, характеризующихся более рыхлой структурой, а соответственно и снижением прочности готового изделия до 10 %, рис. 3.



Фракции песка, мм: а) 0,63-0,315; б) 0,315-0,14; в) 0,14 и менее

Рисунок 2 – Макроструктура горизонтального среза образцов газобетона с использованием отдельных фракций песка в качестве заполнителя (х 10)

При использовании в составе ячеистобетонных масс фракций песка 0,315-0,14 и 0,14 мм и менее формируется более однородная мелкопористая структура (рис. 2 б, в) с выдержанными размерами пор от 0,3 до 1,2 мм преимущественно овальной и округлой форм, близких к сферическим, с уменьшенной толщиной более плотных межпоровых перегородок, что способствует повышению прочностных характеристик газобетона, рис. 3.

В табл. 3 приведены компонентные составы ячеистобетонных масс на основе портландцемента с полидисперсным или фракционированным низкокремнеземистым заполнителем и добавками без указания промежуточных составов.

Таблица 3 – Компонентные составы ячеистобетонных масс на основе портландцемента, низкремнеземистого заполнителя и добавок

Компоненты ячеистобетонных масс		Условные обозначения и содержание компонентов в составе ячеистобетонных масс, % (мас.)									
		ЯБП-1 /ЯБВ-1/	ЯБЗ-1	ЯБП-2 /ЯБВ-2/	ЯБЗ-2	ЯБП-3 /ЯБВ-3/	ЯБЗ-3	ЯБП-4 /ЯБВ-4/	ЯБЗ-4	ЯБП-5 /ЯБВ-5/	ЯБЗ-5
Вязущее	Портландцемент	60	60	55	53	51	49	51	49	51	49
	Известь	-	-	5	7	5	7	5	7	5	7
	Полуводный гипс	-	-	-	-	4	4	4	4	4	4
	Жидкое стекло	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Кремнеземистый компонент	Низкремнеземистый заполнитель	40	40	40	40	40	40	35	35	29	29
	Микрокремнезем	-	-	-	-	-	-	5	5	5	5
	Асбестовые волокна	-	-	-	-	-	-	-	-	6	6

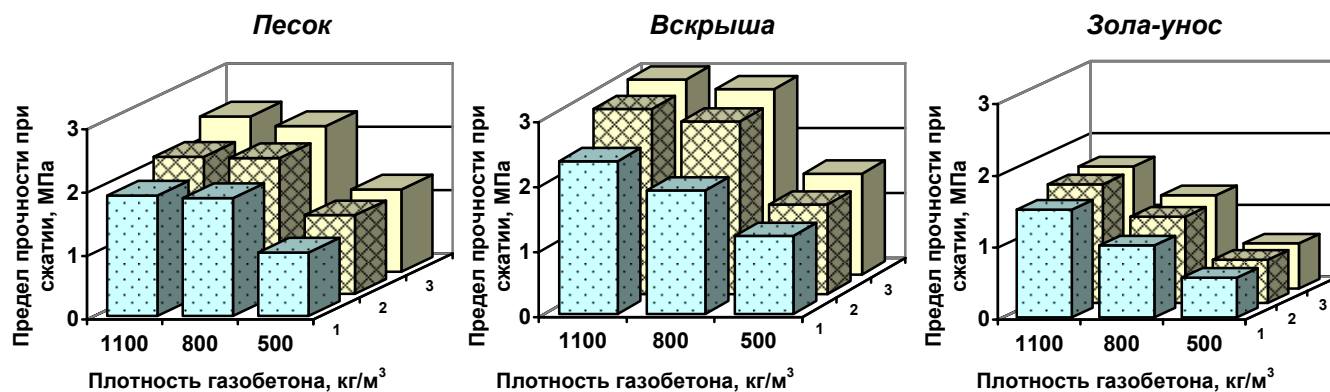
ЯБП, ЯБВ, ЯБЗ – ячеистые бетоны с использованием песка, вскрышных пород и золы.

С учетом особенностей свойств низкремнеземистых заполнителей и для обеспечения необходимой подвижности ячеистобетонных масс оптимальное водотвердое отношение композиций на основе портландцемента с полидисперсным заполнителем - песком (или вскрышей) составило 0,45, а при использовании в качестве кремнеземистого заполнителя золы-унос - 0,65.

При исследовании предела прочности при сжатии материала межпоровой перегородки газобетона (без газовспучивания) увеличение дисперсности низкремнеземистого заполнителя при использовании узкофракционных порошков с размерами зерен 0,63-0,315; 0,315-0,14; 0,14 мм и менее приводит к увеличению водотвердого отношения ячеистобетонных масс и вызывает снижение прочности материала перегородки от 23 до 14 МПа.

Однако при снижении водотвердого отношения до оптимальных значений при использовании суперпластификатора С-3 в количестве от 0,5 до 1 % прочность при сжатии газобетонных изделий именно при использовании высокодисперсных фракций (0,315 мм и менее) увеличивается от 0,6 до 3,1 МПа. Это обусловлено эффективным протеканием процессов поризации ячеистобетонных масс, соответствием размеров межпоровой перегородки и зерен заполнителя и чем больше дисперсность низкремнеземистых заполнителей, тем более плотная и прочная структура материала межпоровой перегородки и равномерно пористая структура газобетона образуются, и соответственно возрастает прочность при сжатии готовых изделий, рис. 3.

Наибольшей прочностью характеризуются образцы газобетона с использованием фракционированных вскрышных пород, песка, а минимальные – золы-унос, видимо при высокой дефектности и микропористости частиц золы требуется повышенный расход вязущего компонента.

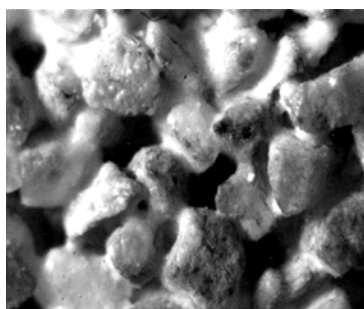


Фракции заполнителя, мм: 1- 0,63-0,315; 2- 0,315-0,14; 3- 0,14 и менее

Рисунок 3 – Зависимость изменения предела прочности при сжатии газобетона от вида и фракционного состава низкокремнеземистого заполнителя

Следует заметить, что объемные плотности образцов ячеистого бетона на основе портландцемента при использовании низкокремнеземистых заполнителей отличались от заданных значений на 7-10 %, что свидетельствует о некоторой нестабильности процессов, протекающих при формовании изделий.

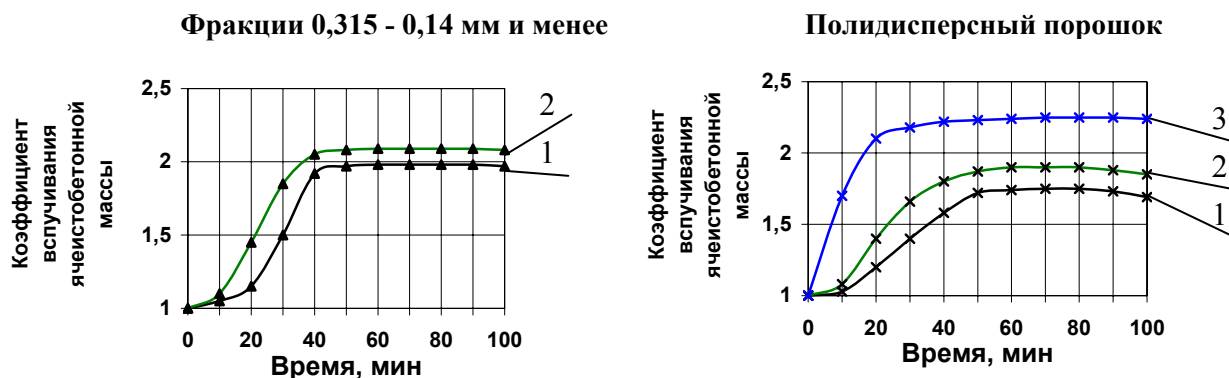
Введение в состав ячеистобетонных масс при оптимальном соотношении портландцемента и фракционированного низкокремнеземистого заполнителя (60:40) добавки гидратной извести в количестве от 5 до 25 % (в пересчете на сухое вещество) в виде известкового молока приводит к закономерному увеличению коэффициента вспучивания ячеистобетонных масс, при этом наибольшие значения предела прочности при сжатии образцов газобетона соответствуют содержанию извести 5-10 %. Учитывая особенности свойств низкокремнеземистых заполнителей определены составы ячеистобетонных масс с 5 % добавкой извести при использовании песка и вскрыши и 7 % - золы и совместное перемешивание заполнителя с раствором гидроксида кальция в течение 3-5 мин. Гидроксидная пленка (оболочка) из извести, покрывающая даже частично поверхность зерен заполнителя (рис. 4), обеспечивает более эффективное протекание реакции газовспучивания с образованием мельчайших газовых пу-



зырьков непосредственно на поверхности зерен заполнителя, что с одной стороны стабилизирует процесс поризации ячеистобетонных масс с использованием песка и вскрыши, а с другой стороны, приводит к вскрытию активных поверхностей частиц золы путем частичного разрушения ее стекловидных оболочек.

Рисунок 4 – Поверхность зерен песка фракции 0,315-0,14 мм после обработки гидроксидом кальция в течение 5 мин (x 80)

Кинетика поризации ячеистобетонных масс с низкокремнеземистыми заполнителями в присутствии 5 % добавки извести (рис. 5) характеризуется более активно (в 1,2-1,5 раза) протекающими процессами вспучивания в первые 10-40 мин. (фракционированный заполнитель) и устойчивостью масс в течение 60-90 мин., что в сравнении с полидисперсным заполнителем составило соответственно 10-60 мин и 80 мин, а затем наблюдалась осадка сырцовых образцов.



Низкокремнеземистый заполнитель: 1 – песок; 2 – вскрыша; 3 – зола-унос

Рисунок 5 – Зависимость изменения коэффициента вспучивания ячеистобетонных масс с использованием фракционированных и полидисперсных низкокремнеземистых заполнителей и 5 % добавки извести

Осадка при вызревании ячеистобетонных масс и другие деформации сырцовых изделий газобетона могут быть эффективно устранены при регулировании состава ячеистобетонных масс специальными добавками, ускоряющими процессы схватывания и твердения масс.

Комплексная добавка, состоящая из полуводного гипса и жидкого натриевого стекла, в составе ячеистобетонных масс в количестве 4 % способствует стабилизации и упрочнению поризованных масс, что обусловлено быстрым схватываем и твердением полуводного гипса, активным взаимодействием кремнегеля жидкого стекла с гидроксидом кальция с дополнительным образованием гидросиликатов кальция, приводит к увеличению конечной прочности газобетонных изделий в 1,8-2,6 раза и составляет в зависимости от плотности изделий 1,3–4,4 МПа.

Для обеспечения более полного связывания гидроксида кальция и увеличения прочности готового изделия в состав ячеистобетонных масс вводилась добавка высокореакционного микрокремнезема в количестве 5 % на стадии обработки низкокремнеземистых заполнителей гидроксидом кальция. Предварительная обработка низкокремнеземистого заполнителя насыщенным раствором гидроксида кальция и последующее введение высокодисперсного микрокремнезема способствуют проникновению и равномерному распределению мельчайших частиц микрокремнезема в оболочке гидроксида кальция на поверхности зерен заполнителя, что активизирует процессы химического взаимодействия микрокремнезема и гидроксида кальция с дополнительным образованием соединений тоберморитовой группы и, кроме того, за счет эффекта уплотнения межпоровых перегородок ячеистого бетона сверхтонкими частицами микрокремнезема (рис.6) происходит упрочнение газобетонных изделий в 1,9-3,4 раза.

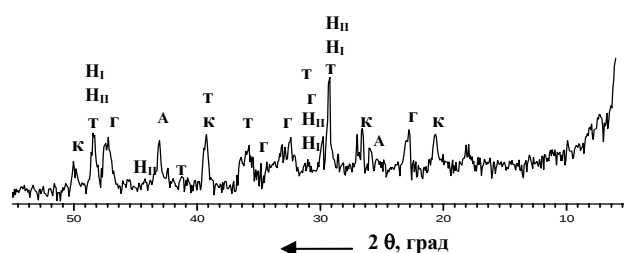
Микроструктура материала межпоровой перегородки газобетона оптимального состава с использованием фракционированного песка и добавкой микрокремнезема в количестве 5 % после тепловлажностной обработки изделий пропариванием представлена скоплениями гидратных образований различной формы, размеров и степени кристаллизации, рис. 6.



Увеличение: а) 400; б) 3500; в) 3500

Рисунок 6 – Микрофотографии межпоровой перегородки газобетона оптимального состава (ЯБП-4) с использованием фракционированного песка и добавкой микрокремнезема после тепловлажностной обработки изделий пропариванием

Новообразования располагаются мозаично, образуя микропоры, по которым происходит дальнейшая кристаллизация продуктов гидратации портландцемента. Гелеобразная масса гидросиликатной связки тоберморитовой минерализации пронизана игольчатыми кристаллами и их сростками, характерными для низкоосновных гидросиликатов кальция, присутствие гексагональных пластинок и кубических кристаллов свидетельствует о наличии в затвердевшем камне гидроалюминатов кальция (рис. 6), что согласуется с данными рентгенофазового и комплексного термического анализов.



Условные обозначения к рисункам:

Т – тоберморит; Γ – α-гидрат C_2S ; H_I – CSH(I); H_{II} – CSH(II); А – C_3AH_6 ; К – β-кварц; А – анортит; Ал – альбит; О – ортоклаз

Рисунок 7 – Рентгенограмма неавтоклавного ячеистого бетона состава (ЯБЗ-4) с использованием золы и добавки микрокремнезема

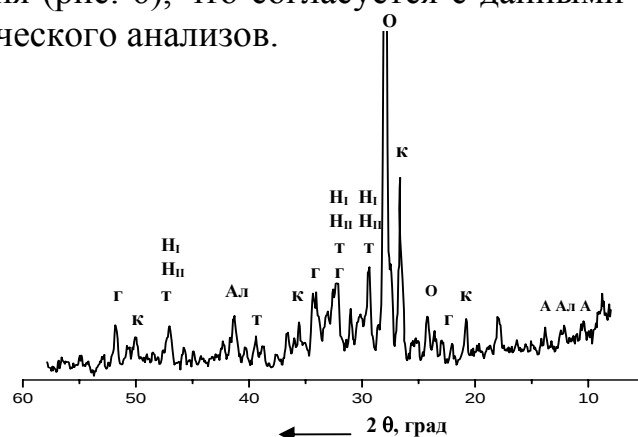


Рисунок 8 – Рентгенограмма неавтоклавного ячеистого бетона состава (ЯБВ-4) с использованием вскрышных пород и добавки микрокремнезема

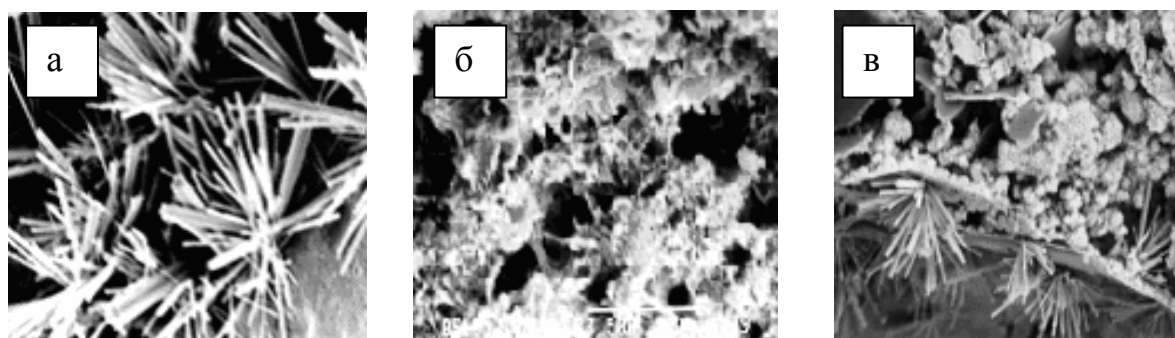
По данным рентгенофазового (рис. 7, рис. 8) и комплексного термического методов анализа ячеистых бетонов составов ЯБЗ-4 и ЯБВ-4, установлено, что добавка в силикатную массу высокореакционного микрокремнезема способствует образованию большего количества гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, что приводит к упрочнению готовых изделий, табл. 4.

В пятой главе (Разработка и оптимизация составов и технологии дисперсно-армированного ячеистого бетона с использованием низкокремнеземистого сырья) представлены результаты исследований по оптимизации составов ячеистых бетонов с целью повышения их прочностных характеристик методом математического планирования (полный факторный эксперимент); по

формированию структуры порового пространства и межпоровых перегородок, минерального состава и эксплуатационных свойств дисперсно-армированного ячеистого бетона неавтоклавного твердения на основе портландцемента, низкокремнеземистого сырья и добавок асбестовых волокон.

Методом математического планирования получены экспериментальные статистически достоверные модели, которые позволили определить области оптимальных составов ячеистобетонных масс для регулирования прочностных характеристик и плотности газобетона неавтоклавного твердения в зависимости от содержания извести и низкокремнеземистых заполнителей, модифицированных различным количеством добавок асбестовых волокон с преимущественными размерами от 0,05 до 2 мм (с единичными волокнами до 5 мм).

На микрофотографиях (рис. 9) порового пространства и межпоровой перегородки образца дисперсно-армированного ячеистого бетона состава ЯБЗ-5 с плотностью 500 кг/м^3 отчетливо видны дендритоподобные сростки размерами 15-25 мкм из хорошо закристаллизованных длиноволокнистых гидросиликатов кальция, образующихся как на границе раздела фаз межпоровой перегородки и пространства поры, так и внутри поры (рис. 9 а), часть волокнистых (игольчатых) кристаллов «прошивают» поровое пространство газобетона, рис. 9 б, что способствует их упрочнению и повышению прочностных характеристик (предела прочности при сжатии и при изгибе) ячеистого бетона. Волокна асбеста более четко формируют границу раздела межпоровых перегородок и порового пространства, приближенную по форме к сферической (рис. 9 в).



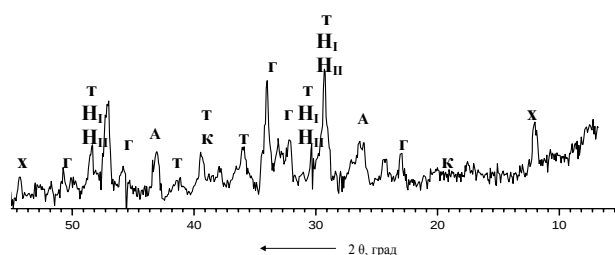
Внутренняя поверхность поры при увеличении: а) 2500

Межпоровые перегородки при увеличении: б) 3500; в) 1500

Рисунок 9 – Микрофотографии порового пространства и межпоровой перегородки дисперсно-армированного газобетона состава (ЯБЗ-5) с использованием золы-уноса добавок микрокремнезема и асбестовых волокон

Рентгенофазовым анализом ячеистого бетона состава ЯБЗ-5 с добавкой асбеста (в сравнении с ЯБЗ-4) установлены более высокая степень кристаллизации гидратных соединений и увеличенное содержание гидросиликатов кальция, рис. 10, что согласуется с данными дифференциально-термического анализа, рис. 11, и обеспечивает повышенную прочность и морозостойкость изделиям, что обусловлено влиянием добавок асбестовых волокон, которые участвуют в микроармировании структуры газобетона и, обладая высокой адсорбционной способностью к продуктам гидратации цемента, активизируют процессы химического взаимодействия между компонентами ячеистобетонных масс.

На термограмме образца ячеистого бетона состава ЯБЗ-5 после тепло-влажностной обработки экзотермический эффект с максимумом при температуре 293 °С соответствует окислению оксидов железа, а при 452 °С – процессам сгорания углистых включений золы с общими потерями массы 4-6 %, наличие эндотермических эффектов в интервале температур 440-460 °С отвечает дегидратации α-гидрат C_2S , определяющего повышенные значения морозостойкости газобетонных изделий, а - при температурах 600-750 °С характеризует суммарный эффект дегидратации гидросиликатов кальция тоберморитовой группы уплотняющих и упрочняющих готовые изделия.



Условные обозначения к рисунку:
Т – тоберморит; Г – α-гидрат C_2S ;
 H_I –CSH(I); H_{II} –CSH(II); А – $C_3АН_6$;
К – β-кварц; Х – хризотил-асбест

Рисунок 10 – Рентгенограмма неавтоклавного дисперсно-армированного ячеистого бетона состава (ЯБЗ-5) с использованием золы-уноса, добавок микрокремнезема и асбестовых волокон

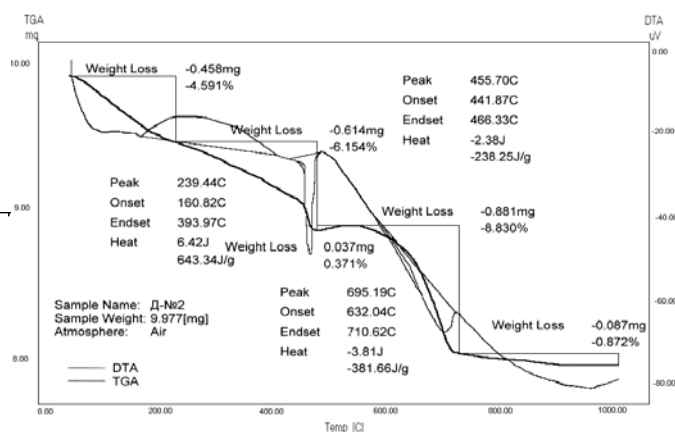


Рисунок 11 – Термограмма неавтоклавного дисперсно-армированного ячеистого бетона состава (ЯБЗ-5) с использованием золы-уноса, добавок микрокремнезема и асбестовых волокон

Результаты испытаний физико-технических свойств ячеистых бетонов на основе портландцемента с использованием низкокремнеземистых заполнителей и технологических добавок представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Характеристика свойств неавтоклавных ячеистых бетонов на основе портландцемента с использованием низкокремнеземистых заполнителей и технологических добавок

Состав ячеистого бетона	Заданная плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Класс прочности	Открытая пористость, %	Морозостойкость, циклы	Усадка при высыхании, мм/м	Коэффициент теплопроводности, Вт/м С
ЯБП-4 / ЯБП-5	500	2,45 / 2,65	B2; B2,5	23,0 / 20,08	35	0,55 / 0,45	0,12
	800	3,50 / 4,30	B3,5	21,0 / 19,28	35	0,5 / 0,43	0,23
	1100	4,45 / 6,15	B5	19,0 / 17,68	35	0,43/ 0,3	0,35
ЯБВ-4 / ЯБВ-5	500	2,55 / 2,85	B2,5	26,0 / 24,08	35	0,5 / 0,4	0,13
	800	3,85 / 4,55	B3,5	32,0 / 27,34	35	0,4 / 0,28	0,23
	1100	4,70 / 6,25	B5	28,0 / 22,11	35	0,3 / 0,2	0,35
ЯБЗ-4 / ЯБЗ-5	500	1,70 / 1,85	B1,5	49,0 / 42,08	25	0,6 / 0,54	0,1
	800	2,50 / 3,00	B2,5	50,0 / 41,90	35	0,5 / 0,46	0,2
	1100	3,20 / 4,45	B2,5	44,0 / 33,15	35	0,45 / 0,35	0,29

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Эффективность использования низкокремнеземистых полевошпатово-кварцевых пород и кислых зол в качестве кремнеземистых заполнителей ячеистого бетона обусловлена проявлением низкокремнеземистыми сырьевыми материалами повышенной алюминатной (ферритной) активности к насыщенным растворам гипса и извести с образованием гидросульфоалюминатных (ферритных) соединений, обеспечивающих повышенную растворимость исходных компонентов и продуктов гидратации портландцемента, определенную степень пересыщения жидкой фазы твердеющей системы и необходимые условия для образования хорошо закристаллизованных форм гидросиликатов кальция.
2. Оценка качества и пригодности низкокремнеземистого сырья в качестве заполнителей ячеистого бетона неавтоклавного твердения осуществлялась по предложенным показателям активности низкокремнеземистого сырья в виде гидравлической активности (по М.И. Стрелкову) и коэффициента активности $K_{\text{акт}} = (\text{CaO} + \text{R}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, учитывающим особенности поведения полевошпатово-кварцевых пород и кислых зол в цементных системах.
3. Фракционирование низкокремнеземистого сырья и использование в качестве заполнителей неавтоклавного ячеистого бетона фракций 0,315-0,14 и 0,14 мм и менее, содержащих зерна заполнителя наиболее соизмеримые с геометрией межпоровых перегородок, обеспечивают формирование плотных и прочных структур межпоровых перегородок и равномерной мелкопористой структуры ячеистого бетона, что способствует повышению прочностных характеристик ячеистого бетона в 1,1-1,4 раза.
4. Обработка низкокремнеземистых заполнителей известковым молоком при перемешивании в течение 3-5 мин. обеспечивает образование на поверхности зерен заполнителя пленочных покрытий из гидроксида кальция, активно взаимодействующего с газообразователем на поверхности зерен заполнителя с образованием мельчайших газовых пузырьков, что стабилизирует процесс поризации ячеистобетонных масс с низкокремнеземистым заполнителем.
5. Увеличение прочности неавтоклавного ячеистого бетона с добавкой 5 % микрокремнезема в 1,9-3,4 раза (1,7-4,45 МПа) достигается при введении его на стадии обработки гидроксидом кальция, что обеспечивает активное химическое взаимодействие высокореакционных частиц микрокремнезема с гидроксидом кальция на поверхности зерен заполнителя с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция и прочного контакта с продуктами твердения портландцемента на границе заполнитель-цементная связь.
6. Повышение прочности неавтоклавного ячеистого бетона в 1,8-2,6 раза при введении комплексной добавки полуводного гипса и жидкого стекла в количестве 4 %, обеспечивающих необходимую устойчивость (стабильность) поризованных ячеистобетонных масс с низкокремнеземистым заполнителем обусловлено быстрым схватыванием и твердением полуводного гипса, структурирующим поризованную систему, и активным взаимодействием кремнегеля жидкого стекла с гидроксидом кальция с дополнительным образованием низкоосновных гидросиликатов кальция.
8. Волокна асбеста, введенные в составы ячеистобетонных масс в количестве 6 %, участвуют в микроармировании межпоровых перегородок газобетона, способствуют формированию границы раздела межпоровых перегородок и порового пространства, приближенной по форме к сферической, что способствует их упрочнению. Кроме того, асбест, обладая высокой адсорбционной способностью к продуктам гидратации портландцемента, активизирует химические процессы взаимодействия между компонентами ячеистобетонных масс, что приводит к повышению прочностных характеристик (предела прочности при сжатии и при изгибе) ячеистого бетона.
9. Неавтоклавные ячеистые бетоны предложенных составов на основе портландцемента (49-53 мас. %) с использованием низкокремнеземистого заполнителя (29-40 мас. %) и технологических добавок (4-22 мас. %) имеют повышенные прочностные характеристики 1,85-4,55 МПа (т.е. гарантированный класс прочности), и рекомендованы в качестве эффективных строительных материалов теплоизоляционного, теплоизоляционно-конструкционного назначения и защищены двумя патентами РФ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. **Долотова Р.Г.** Возможность получения газобетона безавтоклавного твердения на основе местного сырья Республики Тыва / **Р.Г. Долотова** // Достижения науки и техники – развитие сибирских регионов: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Красноярск, 2003. – С. 203-304.
2. **Долотова Р.Г.** Влияние гранулометрического состава песка на свойства газобетона неавтоклавного твердения / **Р.Г. Долотова** // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады VI Всероссийской научно-практической конференции. – Бийск, 2004. – С. 12-15.
3. **Долотова Р.Г.** Ячеистый теплоизоляционный материал с использованием золы-уноса / **Р.Г. Долотова**, В.Н. Смирнская, В.И. Верещагин // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады VI Всероссийской научно-практической конференции. – Бийск, 2004. – С. 40-44.
4. Антипина С.А. Волластонит – перспективное сырье для производства силикатных изделий / С.А. Антипина, В.Н. Смирнская, **Р.Г. Долотова** // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады VI Всероссийской научно-практической конференции. – Бийск, 2004. – С. 44-47.
5. **Долотова Р.Г.** Газобетон неавтоклавного твердения на основе золы ТЭЦ / **Р.Г. Долотова** // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: материалы III Всероссийской научной конференции. – Томск, 2004. – С. 18-19.
6. **Долотова Р.Г.** Влияние гранулометрического состава песка на свойства газобетона неавтоклавного твердения / **Р.Г. Долотова** // Доклады научно-практической конференции. – Кызыл, 2004. – С. 22-23.
7. **Долотова Р.Г.** Исследование кремнеземсодержащих материалов Республики Тыва для производства газобетона неавтоклавного твердения / **Р.Г. Долотова** // Строительные материалы. Наука. – 2005. – № 5. – С. 26-27.
8. **Долотова Р.Г.** Газобетон на основе местного сырья Тувы / **Р.Г. Долотова** // Доклады научно-практической конференции ТывГУ. – Кызыл, 2005. – С. 16-19.
9. **Долотова Р.Г.** О возможности получения ячеистых бетонов с использованием вскрышных пород угледобычи / **Р.Г. Долотова** // Техника и технология. – 2006. – № 2. – С. 84.
10. **Долотова Р.Г.** Получение газобетона на основе местного сырья Республики Тыва / **Р.Г. Долотова**, В.Н. Смирнская, В.И. Верещагин // Труды НГАСУ. – Новосибирск, 2006. – Т. 9. – № 2 (36). – С. 11-16.
11. **Долотова Р.Г.** Структура и минеральный состав ячеистого бетона на основе смешанного вяжущего с использованием сложного кремнеземсодержащего наполнителя / **Р.Г. Долотова**, В.Н. Смирнская, В.И. Верещагин // 10-ие ТывГУ: сборник статей научно-практической конференции. – Кызыл, 2006. – С. 35-38.
12. **Долотова Р.Г.** Влияние дисперсности заполнителя на формирование структуры газобетона / **Р.Г. Долотова**, В.Н. Смирнская, В.И. Верещагин // Техника и технология силикатов. – 2006. – № 4. – С. 20-22
13. Смирнская В.Н. Исследование активности кремнеземсодержащего сырья Тывинской республики для получения ячеистого бетона / В.Н. Смирнская, **Р.Г. Долотова** // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: материалы Международной научной конференции. – Томск, 2004. – С. 18-19.
14. **Долотова Р.Г.** Математическая оптимизация состава газобетона неавтоклавного твердения / **Р.Г. Долотова**, В.Н. Смирнская // Техника и технология. – 2006. – № 10. – С. 64-66.
15. Пат. 2283293 Российская федерация, МПК С 04 В 38/00. Сырьевая смесь для изготовления газобетона неавтоклавного твердения / В.Н. Смирнская, **Р.Г. Долотова**, В.И. Верещагин. – Оpubл. 10.09.2006. бюл. № 25. – 4 с.
16. Пат. 2284977 Российская федерация, МПК С 04 В 38/02. Сырьевая смесь для изготовления газобетона неавтоклавного твердения / **Р.Г. Долотова**, В.Н. Смирнская, В.И. Верещагин, Б.К. Кара-Сал. – Оpubл. 10.10.2006. бюл. № 28. – 5 с.