

# СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-12-8-17

<sup>1,\*</sup>Лукутцова Н.П., <sup>1</sup>Карпиков Е.Г., <sup>1</sup>Пыкин А.А., <sup>2</sup>Панов Д.М.  
<sup>1</sup>Брянский государственный инженерно-технологический университет  
<sup>2</sup>Детский технопарк «Кванториум»  
\*E-mail: natluk58@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПУЦЦОЛАНОВОЙ АКТИВНОСТИ ДОБАВКИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ВОЛЛАСТОНИТА МЕТОДОМ ФРАТТИНИ

**Аннотация.** Установлена пуццолановая активность добавки высокодисперсного волластонита, полученной методом ультразвукового диспергирования исходного сырья с модальным диаметром частиц 2,17 мкм при частоте 35 кГц в течение 5 минут в водной среде стабилизатора на основе эфира поликарбоксилата. Методами комплексонометрического и кислотно-основного титрования стандартизированы рабочие растворы титрантов динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с коэффициентом поправки 0,98 и соляной кислоты концентрацией 0,099 моль/дм<sup>3</sup>, используемые для определения концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> и OH<sup>-</sup> в соответствии с представленным методом анализа пуццолановой активности, предусмотренным стандартом EN 196-5. В сравнении с отечественными способами анализа обоснован выбор метода Фраттини, как наиболее универсального и непродолжительного по времени исполнения, отличительная особенность которого заключается в применении портландцемента в качестве источника оксида кальция. Показан график сравнения концентрации CaO и OH<sup>-</sup> в исследуемых растворах с кривой растворимости CaO в щелочной среде при заданных условиях, указывающий на высокую активность исследуемой добавки. Доказано, что добавка высокодисперсного волластонита способствует связыванию, в среднем по результатам серии испытаний, 76 % свободного CaO, при этом его количество на 10,5 % больше, чем у параллельно исследованной добавки микрокремнезема.

**Ключевые слова:** пуццолановая активность, метод Фраттини, волластонит, высокодисперсная добавка, мелкозернистый бетон.

**Введение.** В соответствии с изменениями, внесенными в государственную программу Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» от 22 октября 2021 года № 1814 [1], определены магистральные направления развития мировой научно-технологической и инновационной сферы с необходимостью ответа на связанные с ними вызовы, установленные «Стратегией научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 года № 145 [2]. К числу таких направлений относятся технологии производства и использования новых материалов. В рамках направлений, определенных в Программе, предусматривается достижение целевого развития в форме обеспечения продвижения российских технологий и продуктов на ранее невосребованные рынки посредством разработки инновационных материалов и технологий. В качестве конкурентного направления при реализации Программы в области строительных материалов важно выделить производство и применение высокоэффективных бетонов нового поколения, которое невозможно без использования современных химических и минеральных модификаторов.

Модификаторы – компоненты, вводимые в бетонные и растворные смеси в незначительных

количествах, которые способствуют изменению технологических свойств смесей и строительно-технических характеристик бетонов (растворов), с возможностью проявления в них качественно новых свойств [3]. К модификаторам относятся минеральные и химические добавки.

Минеральные добавки изготавливаются из техногенного или природного сырья и характеризуются в отличие от химических способностью не растворяться в воде, оставаясь тонкодисперсной частью твердой фазы бетона. В зависимости от механизма действия минеральные добавки подразделяются на неактивные (инертные) добавки-наполнители и активные минеральные добавки, различия между которыми связаны с отсутствием или наличием пуццолановой активности (ПА).

Пуццолан – это минеральная добавка (тип I – активная минеральная) на основе кремнеземистого или глиноземистого компонента, способствующая повышенному образованию гидросиликатов кальция в результате химического взаимодействия с портландитом и свободной известью, образующимися в ходе реакции гидратации цементного клинкера. Свободный CaO, вызывает неравномерность изменения объема и понижение прочности цементного камня, что обу-

славливается его способностью к медленному гашению и образованию внутренних напряжений в затвердевших бетонах. Портландит, как известно, снижает коррозионную стойкость и увеличивает пористость при вымывании из бетона мягкими проточными водами (коррозия выщелачивания). Таким образом, применение минеральных добавок, обладающих ПА, положительно сказывается на структуре и свойствах цементных материалов, изделий и конструкций [4–6].

В настоящее время высокую актуальность имеет модификация цементных систем высокодисперсными добавками, встраивающимися в структуру, получаемых на основе цемента, композитов. Наиболее распространенным способом увеличения удельной поверхности таких модификаторов, обеспечивающим их устойчивость, является метод ультразвукового диспергирования (УЗД) частиц твердой фазы в водной среде химических стабилизаторов. Данный метод позволяет получать водные суспензии равномерно распределенных в объеме жидкости твердых частиц с химически активной поверхностью, способствующей их естественному связыванию в структуре цементной системы.

Целью работы является исследование методом Фраттини пуццолановой активности мине-

ральной добавки высокодисперсного волластонита, предназначенной для модификации структуры мелкозернистого бетона, обеспечивающей повышение его физико-механических характеристик.

Волластонит относится к группе минералов, называемой метасиликаты кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), с кристаллохимической формулой  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ . Среди прочих достоинств минерала, таких как экологическая безопасность, стойкость к щелочам, низкая стоимость, цвет и прочее, ученые четко выделяют микроармирующую способность, связанную с игольчатой формой его кристаллов, что вызывает особый интерес в области исследования его влияния на свойства строительных материалов [7-9].

**Материалы и методы.** В качестве исходного компонента высокодисперсной добавки в работе использовался волластонит Миволл 05-97 (Калужская область, п. Полотняный завод, Российская Федерация) с модальным диаметром частиц 2,17 мкм и удельной поверхностью 45786  $\text{см}^2/\text{см}^3$  (рис.1). Гранулометрический анализ и удельная площадь поверхности минерального порошка определялись методом лазерной дифракции при помощи лазерного измерителя размеров частиц ANALYSETTE 22 FRITSCH NanoTec (Германия).

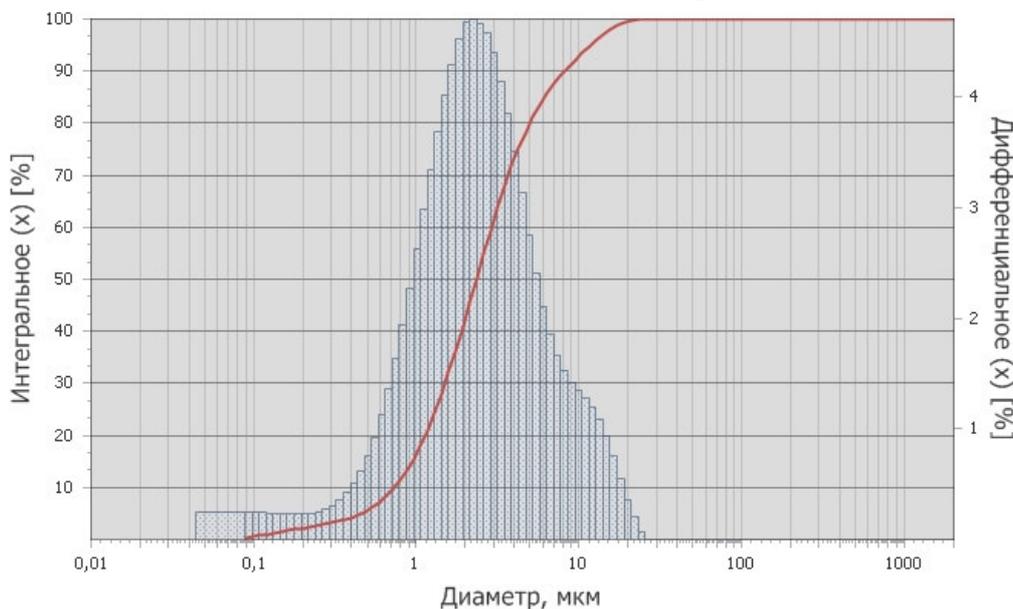


Рис. 1. Гранулометрический анализ образца исходного волластонита

Показатели свойств применяемого волластонита представлены в таблице 1.

Добавку получали методом ультразвукового диспергирования исходного волластонита в водной среде при помощи активатора ванного типа УЗВ-13/150-ТН-РИЭЛТЕК с частотой колебаний 35 кГц в течение 5 минут, выбор режима обработки которого обоснован ранее проведенными исследованиями [10]. Изменение размера частиц

твердой фазы водной суспензии в сторону уменьшения обуславливает проблему их сохраняемости во времени, что связано с увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия высокодисперсной поверхности, которая, в свою очередь, приводит к процессам агрегации и седиментации, негативно сказывающимся на конечных свойствах модификаторов. Решением данной проблемы явля-

ется введение стабилизирующих поверхностно-активных веществ (ПАВ), препятствующих указанным процессам. В качестве стабилизатора в работе применялась суперпластифицирующая добавка на основе эфира поликарбоксилата «Модификатор М», объемной концентрацией в суспензии 2,1 мл/л (0,21 %). Свойства мелкозернистого бетона, модифицированного высокодисперсной добавкой волластонита представлены в работах авторов [10, 11].

Определение дисперсного состава суспензии добавки высокодисперсного волластонита проводилось методом лазерной Фурье-дифрактометрии анализатором размера частиц Zetatracs Microtrac (США). Установлено, что средний размер частиц составил 0,45 мкм (рис. 2) с плотностью 2,8 г/см<sup>3</sup>, при динамической вязкости суспензии 0,897 сПз.

Таблица 1

Показатели свойств волластонита Миволл 05-97

Наименование показателя	Норма по ТУ 5777-006-40705684-2003	Фактическое значение
Химический состав		
CaO, %	44–50	45,0
MgO, не более, %	0,5–1,5	0,8
SiO <sub>2</sub> , %	48–52	51,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,1–0,4	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более, %	0,3–1,0	0,35
Технологические параметры		
Массовая доля водорастворимых веществ, %	не более 0,6	0,4
Массовая доля влаги, %	не более 0,5	0,3
Показатель концентрации водородных ионов в 10 % водной суспензии (рН)	9,5–11	10,0
Потери при прокаливании, %, в пределах	0,5–5,0	1,2
Цветовые характеристики:		
– белизна по CIE Lab (C/2o), %	97 ± 1,5	96,5
– яркость по DIN 53163 (C/2o), %	91 ± 1,5	92,0
Массовая доля остатка на сите № 0045, %	не более 0,1	0,0

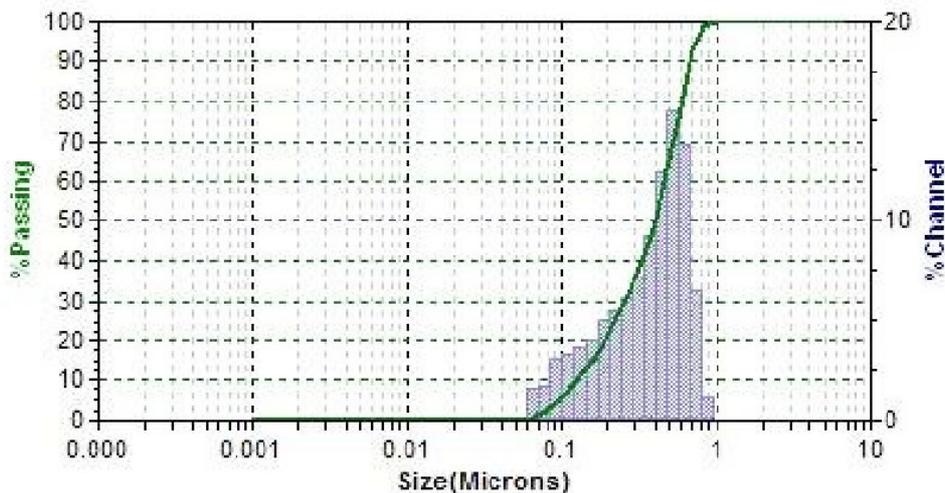


Рис. 2. Дисперсный состав суспензии добавки высокодисперсного волластонита

Исследование ПА добавки осуществлялось методом Фраттини – это широко распространенный в европейских странах в соответствии с EN 196-5 [12] прямой метод определения концентрации Ca<sup>2+</sup> и OH<sup>-</sup> в растворе, содержащим портландцемент совместно с пуццолановыми добавками. Выбор метода основан на его универсальности, точности и непро-

должительном времени исполнения. Стоит отметить существование отечественных методов оценки активности минеральных добавок [13–16]: стандартный метод, базирующийся на способности добавок поглощать известь из известкового раствора в течение 30 суток, метод Запорожца, основанный на определении количества поглощенной извести од-

ним граммом добавки в течение 5 часов, и обладающий, по мнению авторов, более низкой точностью. При этом в обоих случаях в качестве источника оксида кальция используется известь, в то время как отличительной особенностью метода Фраттини является применение портландцемента, представленного в работе маркой ЦЕМ I 42,5Н (г. Костюковичи, Республика Беларусь). Вместе с тем указанная особенность не отражается на результатах эксперимента, т.к. нивелируется кривой растворимости CaO в щелочной среде, а конечный результат выражается в виде разности между максимальной, теоретически возможной концентрацией катионов кальция в растворе при заданных условиях, устанавливаемых, в том числе, методом кислотно-основного титрования по содержа-

нию анионов  $\text{OH}^-$ , и концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  определяемой практически, методом комплексонометрии, в основе которого лежит реакция образования комплексных соединений ионов металлов с диатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты и другими аминополикарбонными кислотами.

Как известно из литературных источников [17–19], микрокремнезем обладает высокой ПА в зависимости от содержания в нем массовой доли  $\text{SiO}_2$  [20], поэтому сравнение полученных результатов осуществлялось посредством параллельного исследования активности микрокремнезема марки МК-85 (г. Липецк, Российская Федерация), основные показатели свойств которого представлены в таблице 2.

Таблица 2

## Показатели свойств микрокремнезема МК-85

Наименование показателя	Фактическое значение
Химический состав	
$\text{SiO}_2$ , %	90-92
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	0,68
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	0,69
$\text{CaO}$ , %	1,58
$\text{MgO}$ , %	1,01
$\text{Na}_2\text{O}$ , %	0,61
$\text{K}_2\text{O}$ , %	1,23
C, %	0,98
S, %	0,26
Технологические параметры	
Внешний вид	серый
Массовая доля микрокремнезема в пересчете на сухое вещество, не менее, %	99,6
Массовая доля воды, не более, %	0,36
Массовая доля потерь при прокаливании (п.п.п.), не более, %	0,8
Насыпная плотность, $\text{кг/м}^3$	152,2

Подготовка к испытанию и стандартизация рабочих растворов проводилась методами химического анализа в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 и ГОСТ 10398-2016.

**Основная часть.** С целью повышения точности и снижения погрешности результатов измерений перед началом анализа высокодисперсной добавки производилась стандартизация исходных растворов титрантов. В соответствии с методикой EN 196-5 установление концентрации аниона  $\text{OH}^-$  осуществляется посредством титрования исследуемого образца раствором 0,1М HCl, а концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  – 0,03М раствором диатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ди- $\text{Na}$ -ЭДТА)  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ .

Для определения коэффициента поправки раствора ди- $\text{Na}$ -ЭДТА приготавливали раствор соли цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  с точной концентрацией 0,05М.

Очищенный от оксидной пленки металлический цинк массой 3,2690 г растворяли в смеси 100  $\text{см}^3$  дистиллированной воды и 15  $\text{см}^3$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  на водяной бане при постепенном подогреве до 70 °С. Химический стакан из термостойкого стекла накрывали часовым стеклом и упаривали раствор до объема 3–4  $\text{см}^3$ , после чего количественно переносили в мерную колбу вместимостью 1000  $\text{см}^3$  и доводили объем раствора дистиллированной водой до метки.

Аммиачный буферный раствор I готовили в мерной колбе вместимостью 1000  $\text{см}^3$  из 70 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , предварительно растворенного в 250  $\text{см}^3$  дистиллированной воды, и 250  $\text{см}^3$  25 % раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Объем мерной колбы доводили до метки дистиллированной водой.

Раствор ди- $\text{Na}$ -ЭДТА заданной концентрацией получали посредством растворения 11,1672

г реактива в 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при тщательном перемешивании.

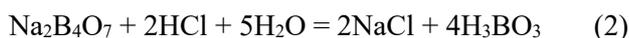
Коэффициент поправки ди-На-ЭДТА концентрацией 0,03М оценивали комплексонометрическим методом определения основного вещества в соответствии с ГОСТ 10398-2016. Для этого 25 см<sup>3</sup> ранее приготовленной соли цинка переносили в коническую колбу, прибавляли 70 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> буферного раствора I и 0,1 г индикаторной смеси «Эриохром черный Т», изготовленной тщательным растиранием 0,5 г индикатора с 50 г NaCl. Перемешанный раствор с индикатором титровали до перехода фиолетово-красной окраски в синюю. В качестве конечного результата использовали среднее арифметическое значение из 3 титрований с погрешностью не более 0,1 см<sup>3</sup>.

Коэффициент поправки вычисляли по формуле (1), при этом полученное значение составило 0,98.

$$K = \frac{25}{V}, \quad (1)$$

где V – среднее арифметическое значение объема раствора ди-На-ЭДТА, потраченного на титрование раствора Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, см<sup>3</sup>.

Стандартизация раствора соляной кислоты концентрацией 0,1М осуществляли методом кислотно-основного титрования 0,1н раствора тетрабората натрия. Стоит отметить, что в соответствии с уравнением реакции (2) фактор эквивалентности Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> составляет 1/2, в то время как для HCl этот показатель имеет значение 1, следовательно, молярная и нормальная концентрация HCl численно равны, таким образом, рабочий раствор пригоден к стандартизации.



Раствор HCl готовили из концентрированной кислоты. С этой целью путем измерения ее плотности набором лабораторных ареометров АОН-1, с помощью электронного справочника, установили исходную концентрацию, которая составила 11,8019 моль/дм<sup>3</sup>. Объем концентрированной HCl необходимый для получения 100 см<sup>3</sup> раствора заданной концентрации вычисляли, используя закон эквивалентов (3).

$$CV = C_1V_1. \quad (3)$$

Тетраборат натрия концентрацией 0,1н изготавливали посредством тщательного перемешивания реактива массой 0,1907 г в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Стандартизацию выполняли в следующем порядке. В коническую колбу переносили 10 мл

раствора Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, добавляли 1-2 капли индикатора «Метилловый оранжевый». Колбу с тетраборатом натрия устанавливали под бюретку, предварительно промытую дистиллированной водой и рабочим раствором титранта, после чего по каплям приливали из нее HCl до перехода цвета от желтого к розовому, устойчивому в течение 30 секунд. Процедуру проводили до трех сходимых результатов, которые отличались друг от друга не более чем на 0,1 см<sup>3</sup>. Применяв закон эквивалентов, установили точную концентрацию рабочего раствора HCl в размере 0,099 моль/дм<sup>3</sup>.

В соответствии с условиями метода Фраттини следует, что для анализа активности требуется смешивать 4 г сухой добавки и 16 г портландцемента в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Указанные критерии накладывают необходимость корректировки в случае применения жидких суспензий модификаторов, поэтому состав высокодисперсной добавки волластонита регулировался из соотношения содержания 4 г сухого вещества в 250 см<sup>3</sup> воды. При этом перед введением в раствор портландцемента полученная суспензия проходила УЗД по установленному режиму. Затем колбы с образцами герметично закрывали пробкой и выдерживали 8 суток при температуре 40 °С. Таким образом, требования оригинальной методики были соблюдены.

Для сравнения полученных результатов в параллельном исследовании применялся микрокремнезем, обладающий известной ПА.

После 8 суток выдерживания растворы охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и осуществляли титрование в два этапа.

Концентрацию аниона OH<sup>-</sup> определяли посредством титрования ранее приготовленным и стандартизированным раствором соляной кислоты в присутствии индикатора «Метилловый оранжевый». Титрование производили при помощи бюретки вместимостью 25 см<sup>3</sup>, из которой по каплям приливали к исследуемому образцу раствор титранта до изменения окраски от желтого к розовому.

Концентрацию ионов кальция Ca<sup>2+</sup> устанавливали аналогично, при этом в качестве титранта применяли ранее приготовленный и стандартизированный ди-На-ЭДТА, а pH исследуемого раствора доводили до 12,5. Индикатором служила смесь 50 г NaCl и 0,5 г «Эриохром черный Т». Титрование продолжали до перехода окраски от фиолетово-красной в синюю, устойчивую в течение 30 с. Расчет выполняли при помощи закона эквивалентов (3).

Эксперимент проводился с использованием серии образцов, при этом за конечную величину было принято среднее арифметическое значение результатов измерений.

На основе полученных данных были отмечены точки в системе координат зависимости концентраций CaO от OH<sup>-</sup> (рис. 3), которые сопоставляли с кривой растворимости CaO в щелочной среде (4)

$$[CaO]_{\max} = \frac{350}{[OH^-] - 15} \quad (4)$$

Концентрация оксида кальция, связанного добавкой, выражается в процентах, как разность между 100 % и долей, составляющей CaO от [CaO]<sub>max</sub> (табл. 3).

Таблица 3

**Результаты исследования пуццолановой активности**

Добавка	Концентрация, ммоль/л			Связанный [CaO] <sub>св</sub> , %
	OH <sup>-</sup>	CaO	[CaO] <sub>max</sub>	
Микрокремнезем	25	11,2	35	68
Волластонит	27	7	29	76

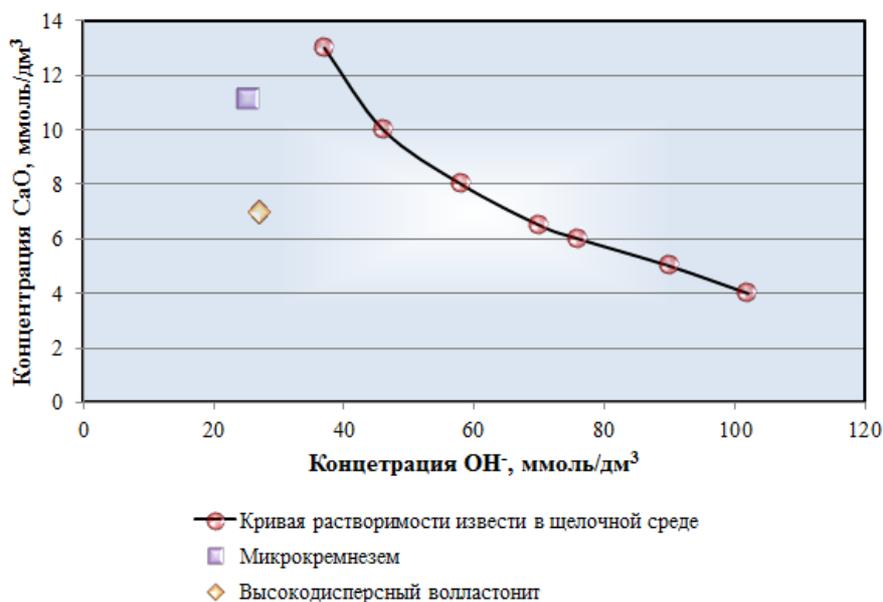


Рис. 3. График сравнения концентрации CaO и OH<sup>-</sup> в исследуемых растворах с кривой растворимости CaO в щелочной среде

В соответствии со стандартом EN 196-5 добавка считается пуццолановой, если зависимость концентрации оксида кальция от аниона OH<sup>-</sup> испытуемого раствора располагается ниже кривой растворимости, при этом, чем дальше находится значение от кривой, тем более высокой активностью обладает исследуемая добавка.

Таким образом, установлено, что высокодисперсная добавка волластонита обладает высокой ПА и способствует в среднем связыванию 76 % свободного CaO по результатам серии испытаний. При этом необходимо отметить, что количество CaO связываемого волластонитом на 10,5 % больше, чем у добавки микрокремнезема.

**Выводы.**

1. Методом Фраттини определена ПА высокодисперсной добавки волластонита со средним размером частиц 0,45 мкм, плотностью 2,8 г/см<sup>3</sup>, при динамической вязкости суспензии 0,897 сПз. Добавка получена путем ультразвукового диспергирования с частотой колебаний 35 кГц в течение 5 минут исходного волластонитового сырья

Миволл 05-97 с модальным диаметром частиц 2,17 мкм и удельной поверхностью 45786 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> в водной среде стабилизатора на основе эфира поликарбоксилата «Модификатор М».

2. Методами комплексонометрического и кислотно-основного титрования в результате проведенной стандартизации исходных растворов, необходимых для анализа концентрации катионов кальция и гидроксид-анионов, рассчитан коэффициент поправки титранта 0,03М ди-Na-ЭДТА, составляющий 0,98, а также установлена концентрация раствора соляной кислоты равная 0,099 моль/дм<sup>3</sup>.

3. В соответствии со стандартом EN 196-5 добавка высокодисперсного волластонита обладает высокой ПА. Выполненные расчеты концентрации оксида кальция в растворе с исследуемой добавкой указывают на ее способность к связыванию в среднем 76 % CaO, что на 10,5 % больше, чем у параллельно исследованной добавки микрокремнезема.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. О внесении изменений в государственную программу Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации»: постановление Правительства от 22 октября 2021 года № 1814 // Собрание законодательства Российской Федерации. М., 2021. № 44 (ч. III). Ст.7422.
2. О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации: указ президента РФ от 28 февраля 2024 года № 145 // Собрание законодательства Российской Федерации. М., 2024. № 10. Ст.1373.
3. Терминологический словарь по бетону и железобетону. М.: ФГУП «НИЦ «Строительство» НИИЖБ им. А. А. Гвоздева, 2007. 110 с.
4. Ларсен О.А., Наруть В.В., Бахрах А.М. Пуццолановая активность минеральных добавок для гидротехнических бетонов // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. № 3. С. 250–260.
5. Ларсен О.А., Александрова О.В., Наруть В.В., Полозов А.А., Бахрах А.М. Исследование свойств активных минеральных добавок для применения в гидротехническом строительстве // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 8. С. 8–17. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-8-8-17.
6. Санчес де Рохас М.И., Асенсио Е., Фриас М., Куэвас И., Медина К. Низкоклинкерные цементы, содержащие строительные отходы и лом как пуццолановую добавку // Цемент и его применение. 2020. № 2. С. 84–89.
7. Козин А.В., Федюк Р.С., Ильинский Ю.Ю., Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Мохаммад Али Мосаберпанах Влияние волластонита на механические свойства бетона // Строительные материалы и изделия. 2020. Т.3. №5. С. 34–42. DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-5-34-42.
8. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В., Ивин В.В., Силантьев В.Е., Лизунова П.Ю., Шорников К.О. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 40–48.
9. Божко Ю.А., Овдун Д.А., Партышев М.Ю. Синтетический волластонит - перспективная добавка при производстве лицевого керамического кирпича светлых оттенков // Строительные материалы. 2023. № 5. С. 25–29. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-813-5-25-29.
10. Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Горностаева Е.Ю., Соболева Г.Н. Оптимизация состава добавки стабилизированного высокодисперсного волластонита с использованием компьютерного алгоритма поиска экстремумов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. №5. С. 9–18. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-5-9-18.
11. Karpikov E.G., Lukutsova N.P., Blagoder T.P., Bondarenko E.A. Effective fine concrete modified with a highly dispersed wollastonite-based additive // Key Engineering Materials. 2021. Vol. 887 KEM. Pp. 422–427. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.422.
12. BSI Standards Publication Methods of testing cement // ACADEMIA: сайт. Сан-Франциско, США, 2024. URL: [https://www.academia.edu/37685355/BSI\\_Standard\\_s\\_Publication\\_Methods\\_of\\_testing\\_cement](https://www.academia.edu/37685355/BSI_Standard_s_Publication_Methods_of_testing_cement) (дата обращения 05.08.2024).
13. Дмитриев Н.С., Ларсен О.А., Александрова О.В. Исследование пуццолановой активности активных минеральных добавок различного происхождения // Сб. статей II Брянского Международного инновационного форума «Строительство-2016». Брянск: Изд-во БГИТА, 2016. С. 40–43.
14. Потапова Е.Н., Манушина А.С., Зырянов М.С., Урбанов А.В. Методы определения пуццолановой активности минеральных добавок // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2017. № 7-8. С. 29–33.
15. Соколова Ю.В., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Шинкарук А.А., Махова Т.А. Потенциометрический метод оценки пуццолановой активности высокодисперсных материалов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2023. Т. 15. № 4. С. 349–358. DOI: 10.15828/2075-8545-2023-15-4-349-358.
16. Шаманина А.В., Айзенштадт А.М. Оценка активности кварцсодержащих минеральных порошков как компонентов бетонных смесей потенциометрическим методом // В сборнике: Современные строительные материалы и технологии. Калининград, 2023. С. 33–38.
17. Морозова Н.Н., Кузнецова Г.В., Майсурдзе Н.В., Ахтариев Р.Р., Абдрашитова Л.Р., Низамутдинова Э.Р. Исследование активности пуццоланового компонента и суперпластификатора для гипсоцементно-пуццоланового вяжущего белого цвета // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 26–30. DOI: 10.31659/0585-430X-2018-762-8-26-30.
18. Горев Д.С., Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Карабцов А.А., Куравый В.Г., Баланов М.И. Хемосорбция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  аморфным нанопорошком  $\text{SiO}_2$  // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 3-2. С. 146–154.
19. Низина Т.А., Балыков А.С., Коровкин Д.И., Володин В.В., Володин С.В. Оценка физико-химической эффективности минеральных добавок различного состава в цементных системах // Эксперт: теория и практика. 2021. № 5 (14). С. 41–47. DOI: 10.51608/26867818\_2021\_5\_41.

20. Танг В.Л., Нгуен З.Т.Л. Пуццоланическая активность тонкодисперсных минеральных ком-

понентов различной природы вьетнама // Техника и технология силикатов. 2021. Т. 28. № 1. С. 7–12

*Информация об авторах*

**Лукутцова Наталья Петровна**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Производство строительных конструкций». E-mail: natluk58@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

**Карпиков Евгений Геннадиевич**, старший преподаватель кафедры «Производство строительных конструкций». E-mail: johnjk@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

**Пыкин Алексей Алексеевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Производство строительных конструкций». E-mail: johnjk@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

**Панов Дмитрий Максимович**, обучающийся направления «Наноквантум» E-mail: pantava82@gmail.com. ГАУ ДО «Детский технопарк «Кванториум». Россия, 241012, Брянск, ул. Димитрова, д. 114.

Поступила 09.09.2024 г.

© Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Пыкин А.А., Панов Д.М., 2024

<sup>1,\*</sup>*Lukutsova N.P., <sup>1</sup>Karpikov E.G., <sup>1</sup>Pykin A.A., <sup>2</sup>Panov D.M.*

<sup>1</sup>*Bryansk State University of Engineering and Technology*

<sup>2</sup>*Technopark "Quantorium"*

*\*E-mail: natluk58@mail.ru*

## INVESTIGATION OF THE POZZOLAN ACTIVITY OF A HIGHLY DISPERSED WOLLASTONITE ADDITIVE

**Abstract.** *The pozzolan activity of an additive of highly dispersed wollastonite obtained by ultrasonic dispersion of the feedstock with a modal particle diameter of 2.17 microns at a frequency of 35 kHz for 5 minutes in an aqueous medium of a stabilizer based on polycarboxylate ether has been established. By methods of complexometric and acid-base titration, working solutions of titrants of the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid with a correction factor of 0.98 and hydrochloric acid with a concentration of 0.099 mol/dm<sup>3</sup> were standardized, used to determine the concentration of Ca<sup>2+</sup> and OH ions in accordance with the presented method of pozzolan activity analysis provided for by the EN 196-5 standard. In comparison with domestic methods of analysis, the choice of the Frattini method is justified as the most universal and short-lived in terms of execution, the distinctive feature of which is the use of portlandcement as a source of calcium oxide. A graph is shown comparing the concentration of CaO and OH in the studied solutions with the curve of the solubility of CaO in an alkaline medium under given conditions, indicating the high activity of the studied additive. It has been proven that the addition of highly dispersed wollastonite contributes to the binding, on average, according to the results of a series of tests, 76% of free CaO, while its amount is 10.5% more than that of the microsilicon additive studied in parallel.*

**Keywords:** *pozzolan activity, the Frattini method, wollastonite, highly dispersed additive, fine-grained concrete.*

### REFERENCES

1. On Amendments to the State program of the Russian Federation "Scientific and Technological Development of the Russian Federation": Government Decree No. 1814 of October 22, 2021 [O vnesenii izmenenij v gosudarstvennyy programmu Rossijskoj Federacii «Nauchno-tekhnologicheskoe razvitiye Rossijskoj Federacii»: postanovlenie Pravitel'stva ot 22 oktyabrya 2021 goda № 1814]. Collection of Legislation of the Russian Federation. M., 2021. No. 44 (Part III). Article 7422. (rus)

2. On the Strategy of scientific and technological development of the Russian Federation: Decree of the President of the Russian Federation No. 145 dated February 28, 2024 [O Strategii nauchno-tekhnologicheskogo razvitiya Rossijskoj Federacii: ukaz prezidenta RF ot 28 fevralya 2024 goda № 145]. Collection of Legislation of the Russian Federation. M., 2024. No. 10. Art. 1373. (rus)

3. Terminological dictionary of concrete and reinforced concrete [Terminologicheskij slovar' po betonu i zhelezobetonu]. Moscow: FSUE "SIC

"Stroitelstvo" NII ZHB named after A. A. Gvozdev, 2007. 110 p. (rus)

4. Larsen O.A., Narut V.V., Bakhrakh A.M. Pozzolan activity of mineral additives for hydraulic engineering concretes [Puczczolanovaya aktivnost' mineral'ny'x dobavok dlya gidrotexnicheskix betonov]. Technique and technology of silicates. 2022. Vol. 29. No. 3. Pp. 250–260. (rus)

5. Larsen O.A., Alexandrova O.V., Narut V.V., Polozov A.A., Bakhrakh A.M. Investigation of the properties of active mineral additives for use in hydraulic engineering construction [Issledovanie svoystv aktivny'x mineral'ny'x dobavok dlya primeneniya v gidrotexnicheskom stroitel'stve]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 8. Pp. 8–17. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-8-8-17. (rus)

6. Sanchez de Rojas M.I., Asensio E., Frias M., Cuevas I., Medina K. Low-clinker cements containing construction waste and scrap as a pozzolan additive [Nizkoklinkerny'e cementy', soderzhashhie stroitel'ny'e otxody' i lom kak puczczolanovuyu dobavku]. Cement and its application. 2020. No. 2. Pp. 84–89. (rus)

7. Kozin A.V., Fedyuk R.S., Ilyinsky Yu.Yu., Yarusova S.B., Gordienko P.S., Mohammad Ali Mosaberpanakh The influence of wollastonite on the mechanical properties of concrete [Vliyanie vollastonita na mexanicheskie svoystva betona]. Building materials and products. 2020. Vol. 3. No.5. Pp. 34–42. DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-5-34-42. (rus)

8. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Kozin A.V., Ivin V.V., Silantsev V.E., Lizunova P.Yu., Shornikov K.O. Material based on synthetic wollastonite and its effect on the functional properties of fine-grained concrete [Material na osnove sinteticheskogo vollastonita i ego vliyanie na funktsional'ny'e svoystva melkozernistogo betona]. Promising materials. 2017. No. 9. Pp. 40–48. (rus)

9. Bozhko Yu.A., Ovdun D.A., Partyshev M.Yu. Synthetic wollastonite is a promising additive in the production of face ceramic bricks of light shades [Sinteticheskij vollastonit – perspektivnaya dobavka pri proizvodstve licevogo keramicheskogo kirpicha svetly'x ottentkov]. Building materials. 2023. No. 5. Pp. 25–29. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-813-5-25-29. (rus)

10. Lukutsova N.P., Karpikov E.G., Gornostayeva E.Yu., Soboleva G.N. Optimization of the composition of an additive of stabilized highly dispersed wollastonite using a computer algorithm for searching for extremes [Optimizatsiya sostava dobavki stabilizirovannogo vy'sokodispersnogo vollastonita s ispol'zovaniem komp'yuternogo algoritma poiska ekstreumov]. Bulletin of BSTU named after V.G.

Shukhov. 2023. No. 5. Pp. 9–18. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-5-9-18. (rus)

11. Karpikov E.G., Lukutsova N.P., Blagoder T.P., Bondarenko E.A. Effective fine concrete modified with a highly dispersed wollastonite-based additive. Key Engineering Materials. 2021. Vol. 887 KEM. Pp. 422–427. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.422.

12. BSI Standards Publication Methods of testing cement. ACADEMIA: website. San Francisco, USA, 2024. URL: [https://www.academia.edu/37685355/BSI\\_Standards\\_Publication\\_Methods\\_of\\_testing\\_cement](https://www.academia.edu/37685355/BSI_Standards_Publication_Methods_of_testing_cement) (date of application 05.08.2024).

13. Dmitriev N.S., Larsen O.A., Alexandrova O.V. Investigation of the pozzolanic activity of active mineral additives of various origins [Issledovanie puczczolanovoy aktivnosti aktivny'x mineral'ny'x dobavok razlichnogo proisxozhdeniya]. Collection of articles of the II Bryansk International Innovation Forum "Construction-2016". Bryansk: Publishing House of BGITA, 2016. Pp. 40–43. (rus)

14. Potapova E.N., Manushina A.S., Zyryanov M.S., Urbanov A.V. Methods for determining the pozzolan activity of mineral additives [Metody opredeleniya puczczolanovoy aktivnosti mineral'ny'x dobavok]. Building materials, equipment, technologies of the XXI century. 2017. No. 7–8. Pp. 29–33. (rus)

15. Sokolova Yu.V., Aisenstadt A.M., Frolova M.A., Shinkaruk A.A., Makhova T.A. A potentiometric method for evaluating the pozzolan activity of highly dispersed materials [Potenciometricheskij metod ocenki puczczolanovoy aktivnosti vy'sokodispersny'x materialov]. Nanotechnology in construction: scientific online journal. 2023. Vol. 15. No. 4. Pp. 349–358. DOI: 10.15828/2075-8545-2023-15-4-349-358. (rus)

16. Shamanina A.V., Eisenstadt A.M. Assessment of the activity of quartz-containing mineral powders as components of concrete mixtures by the potentiometric method [Ocenka aktivnosti kvarcsoderzhashhix mineral'ny'x poroshkov kak komponentov betonny'x smesey potenciometricheskim metodom]. In the collection: Modern building materials and technologies. Kaliningrad, 2023. Pp. 33–38. (rus)

17. Morozova N.N., Kuznetsova G.V., Maisuradze N.V., Akhtariev R.R., Abdrashitova L.R., Nizamutdinova E.R. Investigation of the activity of the pozzolan component and superplasticizer for gypsum cement-pozzolan binder of white color [Issledovanie aktivnosti puczczolanovogo komponenta i superplastifikatora dlya gipsocementno-puczczolanovogo vyazhushhego belogo czveta]. Building materials. 2018. No. 8. Pp. 26–30. DOI: 10.31659/0585-430X-2018-762-8-26-30. (rus)

18. Gorev D.S., Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Karabtsov A.A., Kuryavy V.G., Balanov M.I. Chemisorption of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  by amorphous  $\text{SiO}_2$  nanopowder [Хемосорбция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  аморфным нанопорошком  $\text{SiO}_2$ ]. Modern high-tech technologies. 2019. No. 3-2. Pp. 146–154.

19. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V., Volodin S.V. Evaluation of the physico-chemical effectiveness of mineral additives of various compositions in cement systems [Оценка

fiziko-ximicheskoj e`ffektivnosti mineral`ny`x do-bavok razlichnogo sostava v cementny`x sistemax]. Expert: theory and practice. 2021. No. 5 (14). Pp. 41–47. DOI: 10.51608/26867818\_2021\_5\_41. (rus)

20. Tang V.L., Nguyen Z.T.L. Pozzolanic activity of finely dispersed mineral components of various nature of Vietnam [Пуццоланическая активность тонкодисперсных минеральных компонентов различной природы В`етнама]. Technique and technology of silicates. 2021. Vol. 28. No. 1. Pp. 7–12. (rus)

#### *Information about the authors*

**Lukuttsova, Natalia P.** Grand PhD. E-mail: natluk58@mail.ru. Bryansk State University of Engineering and Technology". Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

**Karpikov, Evgeny G.** Senior lecturer. E-mail: johnjk@mail.ru. Bryansk State University of Engineering and Technology". Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

**Pykin, Aleksej A.** PhD, Assistant professor, E-mail: alexem87@yandex.ru. Bryansk State University of Engineering and Technology". Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

**Panov, Dmitrij M.** Student of the Nanokvantum direction. E-mail: pantava82@gmail.com. Technopark "Quantorium". Russia, 241012, Bryansk, st. Dimitrova, 114.

---

*Received 09.09.2024*

#### **Для цитирования:**

Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Пыкин А.А., Панов Д.М. Исследование пуццолановой активности добавки // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. № 12. С. 8–17. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-12-8-17

#### **For citation:**

Lukuttsova N.P., Karpikov E.G., Pykin A.A., Panov D.M. Investigation of the pozzolan activity of a highly dispersed wollastonite additive. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2024. No. 12. Pp. 8–17. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-12-8-17