

УДК 691.32 : 539.4.002.3

М.А. РАЩУПКИНА, А.В. ЯВИНСКИЙ, И.Л. ЧУЛКОВА

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРЕДУЦИРУЮЩИХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ И ЗОЛЫ ГИДРОУДАЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Рассмотрено влияние водоредуцирующих поликарбоксилатных пластификаторов и золы гидроудаления на свойства цементного камня. Проведены исследования, в ходе которых было установлено, как изменяется прочность, плотность, нормальная густота, водопоглощение золоцементного камня в зависимости от количества водоредуцирующих пластификаторов и золы гидроудаления в составе. Приведены результаты испытаний золоцементного камня с добавлением поликарбоксилатных водоредуцирующих пластификаторов двух разных производителей. Показано, что при рациональном количестве золы гидроудаления и пластификатора можно получать образцы, характеристики которых будут выше, чем у контрольных составов из цемента. Выявлена эффективность использования золы гидроудаления совместно с суперпластификаторами, в качестве полифункциональной добавки для получения составов, использование которых дает возможность повысить технологические свойства бетонной смеси и бетона.

**Ключевые слова:** цементный камень, зола гидроудаления, поликарбоксилатные добавки, прочность, нормальная густота.

DOI 10/32683/0536-1052-2021-747-3-

**Введение.** Утилизация золошлаковых отходов (ЗШО) позволяет решить две задачи путем использования их при производстве строительных материалов: 1) экономическую за счет снижения стоимости материалов и расходов на эксплуатацию хранилищ отходов, 2) экологическую [1–4]. Однако до сих пор в России перерабатываются не более 10 % образующихся за год отвалов. В то же время в Германии ежегодно используется более 3 млн т золы. В Скандинавских странах этот показатель доходит до 100 %. В настоящее время доказана возможность использования при производстве бетона не только сухих фракций отходов, но и золы гидрошлакоудаления [5–8].

Целью данной работы является изучение влияния золы гидроудаления и поликарбоксилатных суперпластификаторов на свойства цементного камня.

**Анализ результатов работы.** В работе использовалась кислая зола гидроудаления с ТЭЦ-4 г. Омска, химический состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав золы гидроудаления

Материал	Содержание оксидов, % по массе								
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Зола гидроудаления ТЭЦ-4	61,93	2,65	25,00	3,01	0,34	0,75	1,00	0,52	4,80

В работе удельная поверхность золы гидроудаления определялась с помощью прибора ПСХ-12 и составляет 140–170 м<sup>2</sup>/кг. Разброс удельной поверхности золы гидроудаления может негативно сказываться на свойствах золоцементного камня. Для стабилизации свойств золоцементного камня можно воспользоваться помолом золы, что позволит повысить ее активность и усреднить удельную поверхность. В данной работе использовались ЗШО без дополнительного измельчения, отобранные из гидроотвала.

При отборе проб с золоотвала влажность золы гидроудаления составляла 45 %. Для дальнейшего ее использования проводилась сушка до влажности 5 %.

Для повышения прочности и долговечности бетонов необходимо максимально снизить водоцементное отношение. В теории идеальный состав содержит минимальное количество воды, которое необходимо для гидратации цемента. Но на практике укладка такого состава будет невозможна по причине жесткости бетонной смеси. Для повышения удобоукладываемости бетонной смеси используют большое количество воды, что приводит к понижению прочности бетонов и растворов. Для повышения подвижности и уменьшения водоцементного отношения в бетонные смеси и растворы вводят водоредуцирующие добавки [9].

Принцип действия поликарбоксилатных добавок состоит в том, что при введении в цементный раствор с водой затворения молекулы пластификатора сразу начинают адсорбироваться на частицах цемента и образуют поверхностный слой. Молекулы пластификатора содержат значительное число функциональных групп разной полярности, перемежающихся с неполярными радикалами. За счет ван-дер-ваальсовых сил пленка на поверхности частиц цемента удерживает вблизи себя слой воды. Вследствие чего появляется гидратный слой вокруг твердых частиц, который обеспечивает снижение коэффициента внутреннего трения. Параллельно с этим процессом сглаживаются шероховатости микрорельефа зерен цемента, что благоприятно влияет на пластификацию бетонной смеси [10, 11]. Определение рационального количества поликарбоксилатных добавок изучалось в работе [12], но в ней не исследовалось влияние добавки на золоцементный камень, а также влияние максимально возможного количества применяемой добавки на свойства цементного камня.

На первом этапе данной работы был изучен водоредуцирующий эффект пластифицирующих добавок на нормальную густоту (НГ) золоцементного теста. Для изготовления образцов использовался портландцемент ЦЕМ I 22,5 Н, два суперпластификатора MasterGlenium ACE 330 (MG) и Sika ViscoCrete 20 Gold (Sika). Результаты представлены в табл. 2.

При замене части цемента золой гидроудаления повышается нормальная густота цементного теста. Данная зола является низкодисперсной с  $S_{уд} = 140–170$  м<sup>2</sup>/кг, крупные фракции в ней представлены частицами несгоревшего топлива, которые адсорбируют большое количество воды. С этим и связана повышенная водопотребность золоцементного раствора. Введение в состав 10 % золы гидроудаления (вместо 10 % цемента) и 0,7 % суперпластификатора позволяет уменьшить НГ на 22 % по сравнению с золоцементным раствором без добавки. При увеличении количества золы гидроудаления в составе раствора до 15 % и введении 0,7 % суперпластификатора можно

Т а б л и ц а 2. Влияние суперпластифицирующих добавок и золы гидроудаления на нормальную густоту цементного теста

№ состава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Цемент, %	100	100	100	90	85	90	85	90	85	90	90
Зола, %	–	–	0	10	15	10	15	10	15	10	10
Добавка, %	–	0,7 Sika	0,7 MG	–	–	0,7 Sika	0,7 Sika	0,7 MG	0,7 MG	2,0 Sika	2,0 MG
Нормальная густота, %	28	24	25,5	30,5	31,5	24	26	25,5	26,5	23	23,5

получать уменьшение НГ до 17,5 %. Применение суперпластификатора увеличивает подвижность и текучесть смеси, улучшает технологические свойства золоцементного камня. Повышение прочности золоцементного камня объясняется уменьшением водоцементного отношения за счет водоредуцирующего эффекта добавки. При увеличении количества суперпластификатора до 2 % НГ продолжает снижаться, но этот эффект незначителен.

Для дальнейшего исследования из растворов вышеуказанных составов были заформованы образцы-кубики 2×2×2 см. Снижение водопотребности растворов позволило уменьшить температуру и время тепловлажностной обработки (ТВО). Образцы были подвержены ТВО по режиму 2 ч (повышение температуры) + 3 ч (изотермический прогрев 60 °С) + 3 ч (охлаждение). После ТВО образцы испытывали на прочность при сжатии и водопоглощении в возрасте 2 сут. Значения прочности образцов после ТВО соответствуют марочным. Результаты испытаний представлены в табл. 3 (номера составов см. табл. 2).

Активность золы возрастает при гидротермальной обработке цемента, содержащего золу, поскольку в реакцию вступают спекшиеся, стекловидные зольные частицы, которые почти не активны при нормальных условиях твердения.

В растворах с заменой части цемента золой гидроудаления при ТВО происходит термоактивация пуццоланической реакции, в ходе которой происходит связывание аморфного кремнезема и переход гидроксида кальция в гидросиликаты кальция [4]. Важно заметить, что пуццолановая реакция золы гидроудаления развивается с течением времени. Она начинается в первые две недели твердения раствора, основная ее часть протекает в период 30–90 сут, заметная скорость реакции сохраняется до 1 года. Вследствие протекания пуццоланической реакции бездобавочный состав № 4 с 10 % золы гидроудаления показывает прочность на 5 % выше, чем контрольный бездобавочный

Т а б л и ц а 3. Прочность при сжатии и водопоглощение образцов в возрасте 2 сут

№ состава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Прочность при сжатии $R_{сж}$ , МПа	20,84	23,73	24,61	21,78	20,77	24,23	23,26	25,59	23,97	24,15	24,71
Водопоглощение $W_{max}$ , %	20,93	17,50	17,57	19,84	20,39	16,39	18,20	16,35	18,06	21,82	23,02
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1810	1940	1940	1820	1770	1980	1870	1960	1890	1920	1900

образец № 1. При повышении количества золы гидроудаления до 15 % (состав № 5) прочность незначительно отличается от контрольного бездобавочного образца № 1. При введении 0,7 % суперпластификатора Sika состав № 6 с 10 % золы показывает прочность 24,23 МПа, что незначительно выше, чем у цементного образца с добавкой Sika без золы (состав № 2). Состав № 7 с 15 % золы гидроудаления и 0,7 % суперпластификатора Sika показывает прочность 23,26 МПа, что не уступает контрольному составу № 2 с добавкой пластификатора. Прочность золоцементного камня с суперпластификатором MG и 10 % золы (состав № 8) выше, чем у контрольного образца с добавкой MG (состав № 3) на 4 %. Образец с 15 % золы гидроудаления и добавкой MG (состав № 9) незначительно уступает по прочности цементному образцу с добавкой MG (состав № 3). Протекание пуццоланической реакции во всех составах с золой гидроудаления с течением времени может позволить повысить их прочность в сравнении с цементными составами. Значения прочности образцов при введении добавок в количестве 2 % от массы вяжущего (составы № 10 и 11) не превышают показатели образцов с рациональным количеством суперпластификатора – 0,7 %.

Понижение водопоглощения образцов с золой гидроудаления (составы № 4 и 5) по сравнению с беззолным составом № 1 может быть следствием протекания пуццоланической реакции, в ходе которой образуются гидросиликаты кальция [4]. Количество гидросиликатов кальция, которые могут перекрывать поры, оказалось достаточным, о чем свидетельствует пониженное водопоглощение (табл. 3). При замене 10 % цемента золой гидроудаления и введении суперпластификатора Sika 0,7 % (состав № 6) наблюдается снижение водопоглощения на 7 % по сравнению с образцом без золы и пластификатором (состав № 2). У составов № 6 и 8 наблюдается повышение плотности по сравнению с беззолными образцами № 2 и 3, из чего можно сделать вывод, что составы с 10 % золы гидроудаления и рациональным количеством суперпластификатора 0,7 % имеют пониженную пористость. Составы № 7 и 9 с 15 % золы и 0,7 % добавки обладают пониженной плотностью и повышенным водопоглощением, чем у контрольных образцов с добавкой пластификатора. Это может быть связано с их повышенной водопотребностью, в данном случае не вся зола гидроудаления вступает в химическую реакцию с образованием гидросиликатов кальция, поэтому структура золоцементного камня будет более рыхлой, чем у контрольного беззолного образца, следовательно, водопоглощение повысится, а плотность образца будет ниже. Введение 2,0 % добавки (составы № 10 и 11) приводит к резкому повышению водопоглощения образцов, что говорит о нецелесообразности применения такой дозировки.

**Выводы.** 1. Установлено рациональное количество золы гидроудаления в составе растворов при замене части цемента, которое составляет 10 %.

2. Установлено рациональное количество поликарбоксилатных пластификаторов в составе раствора – 0,7 %. Изучено влияние количества пластификатора на свойства золоцементного камня.

3. Выявлено, что введение рационального количества пластификатора – 0,7 % и золы гидроудаления – 10 % позволяет повысить прочность при сжатии золоцементного камня до 5 %.

4. Определены следующие свойства цементного камня – водопотребность, водопоглощение и пористость. Установлено, что водопоглощение и пористость снижаются при введении золы гидроудаления за счет перехода оксида кальция в гидросиликаты кальция.

5. Водопоглощение и пористость являются косвенными методами оценки морозостойкости составов, следовательно, морозостойкость модифицированных составов также будет выше, чем у цементного состава без ЗШО и пластификатора.

6. Использование золы гидроудаления в качестве замены части цемента поможет улучшить экологическую обстановку в нашей стране и в Омском регионе в частности.

7. Климат Западной Сибири характеризуется жарким летом и суровой зимой, поэтому использование составов с повышенной морозостойкостью актуально как для Омского региона, так и для всей страны.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Цельковский Ю.К.* Утилизация золошлаковых отходов угольных ТЭС (законодательные и нормативно-технические документы). М.: ВТИ, 2014. 63 с.
2. *Литовкин С.В.* Изучение золошлаковых отходов для их использования в качестве вторичных ресурсов // *Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований.* 2015. № 9–1. С. 23–27.
3. *Черенцова А.А.* Эколого-технологическая оценка состава и свойств золошлаковых отходов (на примере Хабаровской ТЭЦ-3) // *Вестн. Тамбов. ун-та. Серия: Естественные и технические науки.* 2014. № 5. С. 1733–1736.
4. *Пичугин Е.А.* Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // *Проблемы региональной экологии.* 2019. № 4. С. 77–87.
5. *Лесовик Р.В.* Мелкозернистые бетоны на композиционных вяжущих и техногенных песках: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Белгород, 2009. 46 с.
6. *Plank J.* Concrete admixtures – Where are what and we now can we expect in the future? // 19 International Baustofftagung. 16–18 September 2015. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (BauhausUniversität Weimar), Weimar. Bundesrepublik Deutschland. Tagungsbericht. 2015. Band 1. P. 1–27/1–42.
7. *Штарк Й., Вихт Б.* Долговечность бетона. Киев: Оранта, 2004. 301 с.
8. *Корчунов И.В., Сидорова Е.Н., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н.* Повышение долговечности изделий на основе цемента // *Проблемы строительного производства и управления недвижимостью: Материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., 23–24 ноября 2016 г.* Кемерово: ФГБОУ ВО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т.Ф. Горбачева», 2016. С. 47–49.
9. *Кретишин К.М., Гайдаянко Д.С.* Влияние водоредуцирующих добавок на прочностные характеристики бетона на портландцементе // *Вестн. современных исследований.* 2018. С. 127–130.
10. *Тейлор Х.* Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
11. *Kong F.R., Pan L.S., Wang C.M., Zhang D.L., Xu N.* Effect of polycarboxylate superplasticizers with different molecular on the hydration behavior of cement paste // *Construction and Building Materials.* 2016. Vol. 105. P. 545–553.
12. *Корчунов И.В., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н.* Влияние природы водоредуцирующих добавок на свойства цемента // *Успехи в химии и химической технологии.* 2017. № 3. С. 52–54.

**Ращупкина Марина Алексеевна**, канд. техн. наук, доц.

Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, г. Омск

**Явинский Александр Викторович**, студ.

Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, г. Омск

**Чулкова Ирина Львовна**, д-р техн. наук, проф.

Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, г. Омск

Получено после доработки 11.02.2021

**Rashchupkina Marina Alexeyevna**, PhD, Ass. Professor

Siberian State Automobile and Highway University, Omsk, Russia

**Yavinskiy Aleksandr Viktorovich**, Student

Siberian State Automobile and Highway University, Omsk, Russia

**Chulkova Irina L'vovna**, DSc, Professor

Siberian State Automobile and Highway University, Omsk, Russia

## **INFLUENCE OF WATER-REDUCING SUPERPLASTICIZERS AND WATER REMOVAL ASH ON THE PROPERTIES OF CEMENT STONE**

The paper considers the influence of water-reducing polycarbonate plasticizers and hydro removal ash on the properties of cement stone. Studies have been carried out to establish how the strength, density, normal density, water absorption of ash stone changes depending on the amount of water-reducing plasticizers and hydro removal ash in the composition. Results of tests of ash-and-cement stone with addition of half carboxylate water reducing plasticizers of two different manufacturers are given. It is shown that with a rational amount of hydro removal ash and plasticizer it is possible to obtain specimens with higher characteristics than those of control cement compositions. The efficiency of application of hydro removal ash together with superplasticizers as polyfunctional additives for production of compositions, which increase technological properties of concrete mixture and concrete, decrease consumption of cement, energy and labor input in production of concrete and reinforced concrete structures, has been revealed.

**Key words:** cement stone, hydro removal ash, polycarboxylate additives, strength, normal density.

### **REFERENCES**

1. *Tselykovskiy Yu.K.* Utilizatsiya zoloshlakovykh otkhodov ugol'nykh TES (zakonomdatel'nyye i normativno-tekhnicheskiye dokumenty) [Disposal of ash and slag waste from coal-fired power plants (legislative and regulatory and technical documents)]. Moscow, VTI, 2014. 63 p. (in Russian)
2. *Litovkin S.V.* Izuchenije zoloshlakovykh otkhodov dlya ikh ispol'zovaniya v kachestve vtorichnykh resursov [Study of ash and slag waste for their use as secondary resources]. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Basic Research]. 2015. No. 9-1. Pp. 23–27. (in Russian)
3. *Cherentsova A.A.* Ekologo-tekhnologicheskaya otsenka sostava i svoystv zoloshlakovykh otkhodov (na primere Khabarovskoy TETs-3) [Ecological and technological assessment of the composition and properties of ash and slag waste (on the example of the Khabarovsk CHPP-3)]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Herald Tambov University. Series: Natural and Technical Sciences]. 2014. No. 5. Pp. 1733–1736. (in Russian)

4. *Pichugin E.A.* Analiticheskiy obzor nakoplenogo v Rossiyskoy Federatsii opyta вовлечeniya v khozyaystvennyy oborot zoloshlakovykh otkhodov teploelektrostantsiy [Analytical review of the experience accumulated in the Russian Federation in involving ash and slag waste from thermal power plants into economic turnover]. *Problemy regional'noy ekologii* [Problems of regional ecology]. 2019. No. 4. Pp. 77–87. (in Russian)
5. *Lesovik R.V.* Melkozernistyye betony na kompozitsionnykh vyazhushchikh i tekhnogennykh peskakh: avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk [Fine-grained concretes on composite binders and technogenic sands: author. dis. ... PhD]. Belgorod, 2009. 46 p. (in Russian)
6. *Plank J.* Concrete admixtures – Where are what and we now can we expect in the future? 19 International Baustofftagung. 16–18 September 2015. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (BauhausUniversität Weimar), Weimar. Bundesrepublik Deutschland. Tagungsbericht. 2015. Band 1. Pp. 1–27/1–42.
7. *Shtark J., Wikht B.* Dolgovechnost' betona [Durability of concrete]. Kiev, Oranta, 2004. 301 p. (in Russian)
8. *Korchunov I.V., Sidorova E.N., Akhmetzhanov A.M., Potapova E.N.* Povysheniye dolgovechnosti izdeliy na osnove tsementa [Increasing the durability of cement-based products]. *Problemy stroitel'nogo proizvodstva i upravleniya nedvizhimost'yu: Materialy IV Mezhdunar. nauch.-prakt. konferentsii* [Problems of Building Production and Real Estate Management: Proceedings of the IV International Scientific and Practical Conference]. Kemerovo: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev», 2016. Pp. 47–49. (in Russian)
9. *Kretinin K.M., Gaydaenko D.S.* Vliyaniye vodoredutsiruyushchikh dobavok na prochnostnyye kharakteristiki betona na portlandsemente [Effect of water-reducing additives on the strength characteristics of Portland cement concrete]. *Vestnik sovremennykh issledovaniy* [Herald contemporary studies]. 2018. Pp. 127–130. (in Russian)
10. *Taylor H.* Khimiya tsementa [Cement chemistry]. Moscow, Mir, 1996. 560 p. (in Russian)
11. *Kong F.R., Pan L.S., Wang C.M., Zhang D.L., Xu N.* Effect of polycarboxylate superplasticizers with different molecular on the hydration behavior of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 105. Pp. 545–553.
12. *Korchunov I.V., Akhmetzhanov A.M., Potapova E.N.* Vliyaniye prirody vodoredutsiruyushchikh dobavok na svoystva tsementa [Influence of the nature of water-reducing additives on cement properties]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology]. 2017. No. 3. Pp. 52–54. (in Russian)