

УДК 691-405.5

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК К ЦЕМЕНТАМ И БЕТОНАМ

Сигитова И.С.*Северо-Кавказский филиал ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Минеральные Воды, e-mail: elbrus20061@yandex.ru*

В связи с ростом дефицита цемента, уменьшением ресурсов высококачественного сырья, увеличивающимся объемом производственных отходов и обострением экологической проблемы повышается актуальность применения различных дисперсных минеральных добавок при изготовлении цементов и бетонов. Для рационального использования минеральных добавок большое значение имеет достоверная оценка их эффективности. Рассмотренный в статье подход к определению эффективности различных минеральных добавок позволяет учесть специфику поведения последних в бетонах. Он рекомендуется для предварительной оценки минеральных добавок в исследовательской практике и на производстве. Такой подход к оценке минеральных добавок и предложенную на его основе классификацию целесообразно использовать при разработке нормативно-технических документов, регламентирующих испытания добавок, а также изготовление и применение бетонов с их использованием.

Ключевые слова: цемент, бетон, минеральные добавки, эффективность, классификация.

PERFORMANCE EVALUATION AND CLASSIFICATION OF MINERAL ADDITIONS TO CEMENTS AND CONCRETES

Sigitova I.S.*North Caucasian branch of Federal state Budgetary Educational Institution of higher Professional education «Belgorod state technological University Named after V.G. Shukhov», Mineralnye Vody, e-mail: elbrus20061@yandex.ru*

With the increasing shortage of cement, decreasing resources of high quality raw materials, the increasing volume of industrial waste and the aggravation of environmental problems increases the relevance of the application of various dispersed mineral additives in the manufacture of cement and concrete. For the rational use of mineral additives is very important reliable assessment of their effectiveness. Considered in the article approach to determining the effectiveness of various mineral additives allows to take into account the specific behavior of the latter in the concrete. It is recommended for preliminary assessment of mineral supplements in research practice and production. This approach to the estimation of mineral additives and proposed a classification based on it should be used in the development of normative and technical documents regulating the testing additives as well as the manufacture and use of concrete with their use.

Keywords: cement, concrete, mineral additives, efficiency, classification

В связи с ростом дефицита цемента, уменьшением ресурсов высококачественного сырья, увеличивающимся объемом производственных отходов и обострением экологической проблемы повышается актуальность применения различных дисперсных минеральных добавок (МД) при изготовлении цементов и бетонов.

Цель исследования. Для рационального использования минеральных добавок большое значение имеет достоверная оценка их эффективности.

Материалы и методы исследования

Среди действующих методов физико-механических испытаний метод, отвечающий ГОСТ 310.1-76 [1], не учитывает специфику поведения МД в сочетании с портландцементом. Предусматривает способы определения некоторых характеристик (например, водостойкости), неприемлемые для отдельных видов добавок, не позволяет оценить добавки-наполнители, хотя они также могут быть эффективны [2]. В подходе к испытаниям по методу Л.Я. Гольдштейна

и др. [3] значительно завышено отношение минеральные добавки: портландцемент, искусственно затруднена дисперсность МД. Стандартные методы [1 и 4] не учитывают особенностей бетонов.

Предварительно проведенные опыты показали, что оценка эффективности использования МД на экономии цемента, достигаемой для получения бетонной смеси и бетона с заданными характеристиками, не является однозначной, в том числе зависит от вида и химико-минералогического состава и других характеристик используемого цемента. Иллюстрацией могут служить данные, полученные при испытаниях бетонов на различных цементах с минеральными добавками вулканического происхождения. Влияние вида цемента на эффективность использования минеральных добавок в пропаренных бетонах показано в табл. 1.

Так при использовании портландцементов с добавками (П/Д), введенными при помоле цемента (ангарский П/Д, с 16–20% золы – уноса, и брянский П/Д с 8–10% трепела), отмечена меньшая эффективность минеральных добавок, дополнительно вводимых в бетонную смесь, важно при применении бездобавочных портландцементов. В свою очередь, среди последних преимущества имеет Воскресенский [1], что, вероятно, связано с повышенным содержанием

в нем щелочей (около 1,5%), в том числе более 40% быстрорастворимых (в виде сульфатов), активизирующих частицы вулканического стекла. Плохая же совместимость МД с белгородским ПЦ связана, очевидно, с пониженным содержанием R_2O в клинкере (менее 0,45%).

Это соответствует общей закономерности, по которой в первую очередь по мере возрастания Ц/В, увеличения расхода цементного теста в бетоне, повышения содержания тонкодисперсных фракций в заполнителях (менее 0,14 мм), снижения пустотности песка наблюдается уменьшение эффективности действия МД.

Таблица 1

Вид исходного цемента	Количество добавки в исходном цементе, %	Содержание R_2O , %	Удельная экономия портландцемента $\mathcal{E}_ц$ при введении минеральных добавок			
			перлиты	вулканического пепла	вулканического туфобазальта	цеолата
Воскресенский ПЦ	–	1,45	0,97	0,33	0,31	–0,6
Спасский ПЦ	–	0,7	–	0,2	0,2	–
Белгородский ПЦ	–	0,36	–	–0,39	0,1	–0,32
Брянский ПЦД	трепел 8–10	0,41		–0,2	0,07	–
Ангарский ПЦД	зола-унос 15–20	0,55	0,61	–0,23	–0,27	–

Примечание. ПЦ – портландцемент, ПЦД – портландцемент с минеральной добавкой, отделенной при помоле цемента.

Эффективность минеральных добавок, вводимых в бетонные смеси, в значительной степени зависит также от отношения Ц/В, расхода цементного теста, зернового состава песка. Поэтому даже при использовании конкретных сырьевых материалов эффективность МД в бетоне необходимо оценивать по результатам подбора не одного состава бетона, а с варьированием как минимум на трех уровнях значений Ц/В к расходу добавки. Не исключает этой необходимости и оперирование с часто используемым показателем цементирующей эффективности МД [5].

Вместе с тем для предварительной оценки и сопоставления различных МД, а также для выбора наиболее эффективных из них является выработанная нами упрощенная оценка, которая базируется на испытаниях эталонного состава бетона при фиксированном содержании МД в цементе. Основные положения такой оценки заключаются в следующем.

1. Исходным материалом служат портландцемент М400 или М500 второй группы с активностью при пропаривании по ГОСТ 22236-85, речной кварцевый песок и гранитный щебень фракций 5–10 и 10–20 мм в соотношении 2:3 по массе. Так как с изменением крупности песка и содержания в нем тонкодисперсных фракций изменяется эффективность МД, эти показатели следует сохранять постоянными: $M_c = 1,8 \pm 0,1$; содержание фракции менее 0,14 мм – $8 \pm 2\%$.

2. Содержание МД в смешанном цементе – максимальное по ГОСТ 22266-76, т.е. 30% по массе для добавок осадочного происхождения и близкой к ним по свойствам добавки силикатной пыли (отхода производства ферросилиция) и 40% по массе для всех остальных добавок. При этом достаточно ярко проявляется эффект МД и в большинстве случаев обеспечивается минимально допустимый расход портландцемента в бетоне исходя из условий сохранности арматуры.

3. В качестве эталонного выбран состав с соотношением цемент (ПЦ + МД):песок: щебень, равным 1:2:3,5 по массе, из которого приготавливают смеси умеренной подвижности ($OK = 4 \pm 1$ см). При переходе к более жирным составам (например, 1:1,5:3) эффективность МД проявляется в меньшей степени.

4. Заданную удобоукладываемость обеспечивают регулированием расхода воды, причем этот способ позволяет лучше различать добавки по качеству (в частности, по различной водопотребности).

5. Из бетонных смесей на основе портландцемента, а также на основе портландцемента и исследуемой добавки изготавливают по 9 кубов с ребром 10 см. Из них 6 кубов пропаривают по режиму $2 + 3 + 6 + 2$ ч при $80^\circ C$, причем 3 куба испытывают на сжатие через 1 сутки после изготовления, а еще 3 – в возрасте 28 суток последующего нормального твердения. Три куба постоянно хранят в нормальных условиях и испытывают через 28 суток.

Следует отметить, что испытания кубов после пропаривания позволяют в наибольшей степени выявить различия между добавками по эффективности и в определенной степени могут служить в качестве ускоренного метода для сравнительной оценки МД. 28-суточные испытания после пропаривания дают возможность получить более достоверное представление об эффективности МД в сравнении с портландцементом, поскольку последующее после тепло-влажностной обработки твердение бетона только на портландцементе в ряде случаев протекает более интенсивно, нежели бетонов, содержащих МД.

6. В качестве показателей эффективности МД принимают удельную экономию портландцемента $\mathcal{E}_ц$ на единицу прочности бетона эталонного состава, достигаемую при возведении единицы массы добавки:

$$\mathcal{E}_ц = \frac{Ц/R - Ц'/R'}{nЦ/R},$$

где n – доли добавки в смешанном вяжущем (в долях единицы); $Ц$ и $Ц'$ – расходы портландцемента в бетонах соответственно без добавки и с минеральной добавкой; R и R' – значения прочности бетона при сжатом соответственно без добавки и с минеральной добавкой.

Результаты исследования и их обсуждение

На основе такого подхода сделана оценка ряда МД, различающихся по природе

и по другим характеристикам, причем использованы добавки как естественной дисперсности золошлаковые отходы, силикатная пыль), так и специально размолотые до дисперсности: характерной для измельчения материалов для измельчения материалов в шаровых мельницах. На основе полу-

ченных данных предложена классификация минеральных добавок.

Использование показателя Эц позволяет разграничить минеральные добавки по свойствам и эффективности применения в бетоне стандартного состава (табл. 2).

Таблица 2

Минеральная добавка	$S_{уд}$	R/Ц бе- тона	Удельная экономия цемента в бетонах, твердевших в условиях			Эффективность добавки
			тепло- влаж- ностной обработки	28 суток после тепло- влажностной обработки	28 суток нормального твердения	
Основной доменный шлак	200	0,52	1,22	1,12	0,92	высокая
Высококачественный перлит Ягоднинского месторождения	650	0,51	1,0	0,97	0,57	высокая
Отходы производства ферросилиция	–	0,72	1,2	0,7	0,7	средняя
Зола-унос Ладыженской ГРЭС	200	0,5	0,56	0,67	0,41	средняя
Высококальцевая зола-унос Новосибирской ТЭС	200	0,51	0,33	0,59	0,75	средняя
Диатомит	1400	0,74	0,87	0,53	–0,55	средняя
Домолотая зола Павлодарской ТЭС	520	0,66	0,78	0,54	0,4	средняя
Зола Павлодарской ТЭС	300	0,56	0,87	0,34	0,36	средняя
Домолотая зола Воркутинской ТЭС	350	0,55	0,87	0,34	0,30	низкая
Вулканический шлак Козельского месторождения	310	0,51	0,40	0,33	0,52	низкая
Вулканический туфобазальт Святогорского месторождения	590	0,52	0,48	0,31	0,52	низкая
Зола Воркутинской ТЭС	300	0,56	0,13	0,05	–0,22	неэффективная
Молотый кварцевый песок	310	0,5	–0,23	–0,03	0,28	неэффективная
Перлит Ягоднинского месторождения	150	0,62	0,55	0,5	–0,41	неэффективная

Примечание. В качестве исходного вяжущего использовали Воскресенский ПЦ.

Таблица 3

Степень эффективности МД	Показатель эффективности Эц	Характеристика наиболее распространенных минеральных добавок различной эффективности		
		водопотребность бетонной смеси стандартного состава с МД и водопотребность смеси на ПЦ	механизм проявления химической активности МД	характеристика химической активности МД
Высокоэффективные	0,7	> 100 190–100	гидравлический	высокая
Среднеэффективные	0,4–0,7	< 100 80–100	гидравлически-пуццоланический	высокая
		< 100–110	пуццоланический	низкая
		110–120	пуццоланический	средняя
		110–120	пуццоланический	высокая
Малоэффективные	0,1–0,4	< 100 (90–100)	пуццоланический или отсутствует	низкая
Неэффективные	0,1	< 100 (90–100)	отсутствует	–

По эффективности действия МД могут быть разделены на эффективные (трех групп): с $\mathcal{E}_{\text{ц}} \geq 0,1$ и неэффективные с $\mathcal{E}_{\text{ц}} < 0,1$ (табл. 3).

Дальнейшее рассмотрение классификации МД основывается в первую очередь на испытаниях пропаренных бетонов, в которых эффективность добавок, как правило, проявляется более заметно.

К первой группе – высокоэффективных МД – относятся добавки, характеризующиеся $\mathcal{E}_{\text{ц}} > 0,7$, главным образом доменные гранулированные шлаки, причем для исследованных основных шлаков достигнутое значение $\mathcal{E}_{\text{ц}} \geq 1$ свидетельствует о практической равноценности их портландцементу или даже о некотором превосходстве над ним. Высокая эффективность подобных добавок обусловлена низкой их водопотребностью (порядка 95 % в сравнении с бетонной смесью стандартного состава на портландцементе) и высокой гидратационной активностью (степень гидратации основных шлаков после пропаривания по данным экстракционного анализа достигает 20 % и более [6]. К этой же группе могут быть, по-видимому, отнесены тонкодисперсные белитовые шламы и электротермофосфорные шлаки.

Ко второй группе относятся МД, обеспечивающие $\mathcal{E}_{\text{ц}} = 0,4–0,7$ и объединяющие широкий спектр искусственного (различные виды топливных зол, силикатная пыль) и природного происхождения (в частности, осадочные горные породы – диатомит). Эффективность их изменяется в широких пределах в зависимости от механизма проявления химической активности, степени активности МД, водопотребности, механических свойств зерен добавки. Среди этой группы могут быть выделены следующие типичные представители, обладающие характерными показателями водопотребности и химической активности:

а) МД с низкой водопотребностью (менее 100 %) и слабой пуццоланической активностью (например, зола-унос Ладыженской ГРЭС от сжигания каменного угля), эффект которой при низкой удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ (2000 см²/г), обуславливающий низкую пуццоланическую активность, связан в первую очередь с пониженной плотностью цементного теста (19 %) и пластифицирующим влиянием зольных частиц на удобоукладываемость смеси;

б) МД с высокими значениями пуццоланической активности и водопотребности (110–125 % и более) – силикатная пыль, диатомит и им подобные добавки, которые благодаря высокой дисперсности и наличию кремнезема в аморфном состоянии сильно связывают известь, но обладают вы-

сокой нормальной плотностью (50–80 %) и значительно увеличивают вязкость смеси, что уменьшает экономию цемента;

в) МД со средними значениями водопотребности (100–110 %) и пуццоланической активности (домолотая зола Павлодарской ТЭС);

г) МД, обладающие одновременно пуццоланической и гидратической активностью вследствие наличия самостоятельно твердеющих фаз (из числа изученных МД – высокоосновная зола от сжигания угля Канско-Ачинского месторождения).

В третью группу входят МД, обеспечивающие $\mathcal{E}_{\text{ц}} = 0,1–0,4$. Добавки этой группы имеют слабые пуццоланические свойства или вообще не имеют их. К числу таких добавок относятся грубодисперсные золы, в том числе зола Воркутинской ТЭС. Она содержит более 20 % частиц крупнее 85 мкм. Имеет вследствие этого пониженную активность и содержит агрегаты более мелких частиц, что в совокупности отрицательно сказывается на прочности бетона, ряд, вулканических горных пород (табл. 2).

Неэффективными следует считать добавки с $\mathcal{E}_{\text{ц}} < 0,1$. В эту группу добавок могут входить различные виды наполнителей типа кварцевого песка низкой дисперсности (табл. 2), закристаллизованные шлаки, отдельные виды зол, карбонатные наполнители и другие [8]. В зависимости от группы добавок по эффективности с учетом результатов изучения свойств бетонов могут быть даны следующие рекомендации по применению МД: для снижения расхода цемента (основное назначение МД), повышения сохраняемости удобоукладываемости смесей, улучшения некоторых строительно-технических свойств бетонов и их экономичности рекомендуются главным образом 1-й и 2-й групп.

Добавки 1-й группы рационально использовать в бетонах различных марок вплоть до М400–М500. С увеличением марки бетона как для добавок этой группы, так и особенно добавок 2-й и 3-й групп оптимальное содержание МД снижается [7]. Добавки 2-й группы рекомендуются для изготовления бетонов марок М300–М500.

Снижение оптимального содержания МД по мере возрастания марки бетона наиболее заметно проявляется при использовании добавок с высокой водопотребностью и малопрочными агрегированными зернами. Добавки 3-й группы целесообразно применять в бетонах марок М200–М250. Применение МД с $\mathcal{E}_{\text{ц}} < 0,1$ допустимо, но основной целью его является утилизация отходов производства, достижение технико-экономического эффекта с учетом защиты окружающей среды, улучшения

однородности, связности и транспортируемости бетонных смесей.

Особый практический интерес в настоящее время представляют минеральные добавки 2-й группы, поскольку ресурсы более эффективных добавок ограничены [9]. Запасы же ряда стекловидных вулканических пород (туфобазальтов, перлитов и сопутствующих им пород), топливных зол, осадочных пород служат существенным резервом для дальнейшего увеличения выпуска вяжущих и бетонов, а эффективность этих добавок может быть повышена в результате диспергирования путем помола как в шаровых мельницах так и в устанавливаемых в настоящее время на ряде предприятий стройиндустрии струйных активаторах и вибромельницах.

Заключение

Рассмотренный подход к определению эффективности различных минеральных добавок позволяет учесть специфику поведения последних в бетонах. Он рекомендуется для предварительной оценки МД в исследовательской практике и на производстве. Такой подход к оценке МД и предложенную на его основе классификацию целесообразно использовать при разработке нормативно-технических документов, регламентирующих испытания добавок, а также изготовление и применение бетонов с их использованием.

Список литературы

1. ГОСТ 1. 310.1-76. Цементы. Методы испытаний. Общие положения. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 6 с.
2. ГОСТ 24640-91 Добавки для цемента. Классификация. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 25 с.
3. Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования зол угольных тепловых электростанций / ЗАО «Геоинформмарк». – М., 2001. – 68 с.
4. Гольдштейн Л.Я., Ермакова Г.Ф. Методы определения активности минеральных добавок к цементам // Цемент. – 1998. – № 12.
5. Капленко О.А. Современная универсальная добавка ЖККА // Т 38 Технические науки – от теории к практике: сборник статей по материалам XXIX международной науч.-практ. конф. – Новосибирск: Изд-во: «СибАК», 2013. – № 12 (25). – С. 119–126.

6. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицгауз А.П., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.

7. Комарова Н.Д., Есипова А.А., Комарова К.С. Влияние пластификаторов на процесс структурообразования бетона // Инновационная наука. – 2015. – № 4 часть 2. – С. 27–30.

8. Целыковский Ю.К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской энергетике. – М.: Энергоиздат, 2000. – № 2. – С. 22–31.

9. Kurbatov V.L., Komarova N.D. Analytical Modification of Seismic Effect on the Building. Modern Applied Science. – 2015. – Vol 9, № 3. – DOI 10.5539/mas.v9n3p10.

References

1. GOST 1. 310.1-76. Cementy. Metody ispytaniy. Obshhie polozheniya. Moskva: Izd-vo standartov, 1978. 6 p.
2. GOST 24640-91 Dobavki dlja cementov. Klassifikacija. M.: Izd-vo standartov, 1992. 25 p.
3. Borisenko L.F., Delicyn L.M., Vlasov A.S. Perspektivy ispolzovaniya zoly ugolnyh teplovyh jelektrostantsii / ZAO «Geoinformmark», M., 2001, 68 p.
4. Goldshtejn L.Ja. Ermakova G.F. Metody opredeleniya aktivnosti mineralnyh dobavok k cementam // Cement. 1998. no. 12.
5. Kaplenko O.A. Sovremennaja universalnaja dobavka ZhKKA // T 38 Tehniceskie nauki ot teorii k praktike. Sbornik statej po materialam HHIH mezhdunaronoj nauchn.-prakt. konf. Novosibirsk: Izdatelstvo: «SibAK», 2013, no. 12 (25). pp. 119–126.
6. Kizilshstejn L.Ja., Dubov I.V., Shpicgauz A.P., Parada S.G. Komponenty zol i shlakov TJeS. M.: Jenergoatomizdat, 1995, 176 p.
7. Komarova N.D. Esipova A.A., Komarova K.S. Vlijanie plastifikatorov na process strukturoobrazovanija betona. Innovacionnaja nauka no. 4 chast 2. 2015, pp. 27–30.
8. Celykovskij Ju.K. Opyt promyshlennogo ispolzovaniya zoloshlakovyh othodov TJeS// Novoe v rossijskoj jenergetike. Jenergoizdat, 2000, no. 2, pp. 22–31.
9. Kurbatov V.L., Komarova N.D. Analytical Modification of Seismic Effect on the Building. Modern Applied Science Vol. 9, no. 3 (2015) DOI 10.5539/mas.v9n3p10.

Рецензенты:

Печеный Б.Г., д.т.н., профессор кафедры «Проектирование зданий, городское строительство и хозяйство», Северо-Кавказский филиал, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Минеральные Воды;

Римшин В.И., д.т.н., профессор, заместитель Генерального директора по научной работе АО «ВНИИ железобетон», г. Москва.