

УДК 666.972.16

С. В. СОРОКАНИЧ, А. В. НАЗАРОВА

ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет»

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЙ МОДИФИКАТОР ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛЯННОГО ПОРОШКА

Аннотация. На основе промышленного отхода – стеклянного боя – разработан эффективный состав органоминерального модификатора цементных композитов. Представлены результаты экспериментальных исследований влияния органоминерального модификатора в комплексе с активизатором на свойства цементных паст и тяжелых бетонов. Выполнен анализ полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: стеклянный порошок, вяжущее, цементная паста, тяжелый бетон, прочность, активизатор, водонепроницаемость, морозостойкость.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Получение современных бетонов со специальными эксплуатационными свойствами (гидротехнические, коррозионно-стойкие, морозостойкие, дорожные, аэродромные и др.) на рядовых цементах является одной из основных проблем современной технологии бетона. Учитывая накопленный опыт в этом направлении, следует отметить, что решение этой проблемы возможно только при целенаправленном управлении процессами гидратации и структурообразования вяжущей системы [1].

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Опыт, накопленный различными отраслями строительства, убедительно показывает, что бетон как композиционный материал конгломератной структуры на основе вяжущего вещества и минеральных или органических заполнителей является универсальным строительным материалом [2].

Для повышения уровня эксплуатационных свойств бетона и направленного структурообразования применяют различные виды активационных воздействий, например химические, физические, физико-химические и механические.

При рассмотрении этой проблемы О. П. Мчедалов-Петросян предложил «принцип соответствия» или «принцип когерентности», который говорит о том, что активацию необходимо прикладывать в нужное время для определенного уровня структуры с воздействием необходимой величины. В основе принципа лежат фундаментальные законы физико-химической механики, физической химии. Практическим приложением принципа является принцип оптимальной дисперсности, позволяющий уменьшить неоднородность материала и повысить его прочность. Теория образования и развития дисперсных структур подробно описана в работах П. А. Ребиндера.

Развитие этих положений для цементных композитов нашло отражение в исследованиях известных ученых, в том числе: И. Н. Ахвердова, Ю. М. Баженова, В. Г. Батракова, В. М. Москвина, Р. Ф. Руновой, Л. И. Дворкина, А. Е. Шейкина, А. Н. Плугина, Л. Г. Шпыновой, А. В. Ушерова-Маршака. Однако, в этих работах были рассмотрены отдельные виды активационных воздействий, касающиеся в первую очередь макроструктуры бетона.

Теория направленного структурообразования на уровне микроструктуры получила развитие в исследованиях А. Н. Плугина. В них убедительно показано, что характер формируемой микроструктуры бетона определяет его свойства.

Применение химических и минеральных добавок, которые вводятся в бетонную смесь через жидкую фазу, также относится к активационным приемам. На протяжении многих десятилетий в технологии тяжелых цементных бетонов для повышения эксплуатационных характеристик в качестве модификаторов структуры применяют минеральные добавки – тонкоизмельченные микронаполнители. Исследованиями по применению микронаполнителей занимались такие ученые, как Г. И. Бердов, В. Н. Выровой, Л. Й. Дворкин, О. Л. Дворкин, В. С. Дорофеев, В. И. Солматов, Е. Д. Щукин и их ученики [3].

Целью настоящих исследований является разработка состава активизированного органоминерального модификатора на основе отхода промышленности для цементных композитов, повышающего их эксплуатационные свойства.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

С целью химической интенсификации и активации процессов структурообразования цементных композитов разработан органоминеральный модификатор, который состоит из органического пластифицирующего компонента (СП-1), минерального микронаполнителя в виде стеклянного порошка (МС) и химического активизатора сульфата натрия (А). Добавка (СП-1) изменяет условия и особенности формирования структуры на микроуровне, влечет за собой изменения в микроструктуре и свойствах цементных композитов в целом, что отражается на прочности, плотности, пористости, однородности и в конечном итоге влияет на долговечность бетонов при эксплуатации в агрессивной среде. Минеральная добавка – микронаполнитель (МС) сам по себе не оказывает существенного влияния на процессы гидратации цемента, однако улучшает его гранулометрический состав или структуру цементного камня. Добавка-электролит сульфат натрия (А) влияет на растворимость исходных компонентов цемента, обеспечивая более интенсивное протекание реакций в жидкой фазе, т. е. участвуя в химической активации цементной среды.

В данной работе использован промышленный и твердобытовой отход – стеклянный порошок, полученный в результате помола стеклобоя.

Стеклобой – бой стекла, образующийся при производстве и использовании стеклянных изделий и листового стекла. Перед использованием бой стекла подвергался мойке, дроблению и помолу. Основу техногенных стекол составляет аморфный кремнезем табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав боя стекла, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
72,5	2,5	2,5	7	15,5

В результате проведенных ранее исследований зарубежными учеными было установлено, что включение в состав вяжущего стеклянного порошка высокой дисперсности не приводит к снижению прочности цементных образцов. Авторы делают предположение о высокой скорости протекания процесса щелочно-силикатной реакции, что приводит к завершению процесса через 24–28 часов, вследствие чего в дальнейшем не может быть зафиксировано расширение и разрушение образцов, что и явилось обнадеживающим фактором для проведения дальнейших исследований [4, 5, 6, 7, 8, 9].

Также по результатам ранее выполненных исследований установлено, что при размере частиц стеклянного порошка менее 50 мкм происходит рост прочности, значительно превышающий прочность композиций на стандартном наполнителе из кварцевого песка. Такое увеличение прочности может быть объяснено способностью высокодисперсного стекла к вступлению в процессы образования новых фаз при образовании цементного камня за счет высокой удельной поверхности. Указанная особенность высокодисперсного стекла может быть использована как для подавления процесса щелочно-силикатного взаимодействия в тех бетонных композициях, когда реакция имеет место, так и для создания вяжущих материалов на основе дисперсного стекла [10].

Так как стеклянный порошок при затворении не проявляет вяжущих свойств, то чтобы началась химическая реакция гидратации, необходимо использовать активизатор в виде соединения щелочного металла [11].

В основу данной работы, раскрывающей потенциальные возможности использования техногенных стекол при производстве тяжелых бетонов, было положено теоретическое предположение о том, что молотое стекло (МС) с активизатором Na₂SO₄ (А) и известным суперпластификатором (СП-1) в составе органоминерального модификатора обладает вяжущими свойствами и способно участвовать в образовании прочных строительных конгломератов.

В связи с изложенным выше актуальное значение приобретает вопрос разработки состава вяжущего с добавлением органоминерального модификатора, включающего стеклобой, способствующий набору прочности цементных композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

При проведении экспериментов в качестве исходных компонентов цементных композитов применяли:

- портландцемент ПЦ I-500 Н производства «ООО ДОНЦЕМЕНТ» ДНР, пгт. Новоамвросиевское, Амвросиевский район;
- микрозаполнитель стеклянный порошок (МС) – промышленный отход – стеклобой, который представляет собой порошок с содержанием SiO_2 более 72 %, с размером зерен 40–50 мкм;
- суперпластификатор (СП-1) добавка к бетону, относящаяся к пластифицирующему-водоредуцирующему виду;
- добавка-электролит натрия сернокислый технический Na_2SO_4 (А);
- мелкий заполнитель – песок кварцевый Кондрашевского песчаного карьера Луганской области с модулем крупности $M_k = 1,1$;
- крупный заполнитель – щебень гранитный Торезского карьера ДНР, фракция 5...20 мм;
- техническая вода.

Согласно нормативным документам введение количества добавки сульфата натрия колеблется в пределах 0,5...2,0 % от массы цемента, и в каждом случае его применения может подбираться индивидуально.

Влияние количества активизатора в составе органоминерального модификатора (ОММ) на прочность образцов цементного камня определяли на цементных пастах, составы которых представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Состав цементных паст и прочностные характеристики образцов с разным количеством активизатора

№ состава	Компоненты цементной пасты, гр.						Прочность при сжатии, МПа, сутки			
	ПЦ	СП-1	МС	А	В	В/Ц	3	7	14	28
К	400	2,4	–	–	180	0,45	46,0	49,4	61,4	65,1
1	400	2,4	16	2	100	0,25	45,5	50,6	63,8	66,4
2	400	2,4	16	4	100	0,25	46,1	55,5	66,0	73,4
3	400	2,4	16	8	100	0,25	42,8	45,5	58,8	63,3
4	400	2,4	48	2	100	0,25	36,1	41,6	63,3	66,2
5	400	2,4	48	4	100	0,25	39,4	45,5	64,4	69,5
6	400	2,4	48	8	100	0,25	36,1	44,4	54,0	62,1
7	400	2,4	80	2	100	0,25	48,3	50,0	61,1	64,8
8	400	2,4	80	4	100	0,25	50,5	52,2	62,5	67,6
9	400	2,4	80	8	100	0,25	44,4	45,5	52,4	63,2

Анализируя результаты исследований влияния количества активизатора Na_2SO_4 (0,5–2,0 % от массы цемента) в составе ОММ на прочность образцов цементного камня, можно сделать вывод, что оптимальное количество активизатора – это 1 % от массы цемента.

Это можно объяснить тем, что его влияние проявляется не только на формирование пленок и присутствие его в поровой жидкости, но и на более позднем этапе, когда образовавшаяся пленка экранирует зерна вяжущих. При этом сульфат натрия, как и любой другой сильный электролит, не содержащий одноименных с материалом пленки ионов, повышает до известного предела (зависящего от его концентрации) растворимость, а следовательно, проницаемость и долговечность пленки, кроме того, сульфат натрия ускоряет твердение полугидрата сульфата кальция. Отклонение от оптимального количества Na_2SO_4 в сторону большего или меньшего снижает экранирующее действие пленок, что подтверждают проведенные исследования, результаты которых приведены в табл. 2 [12].

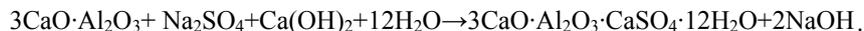
Для определения влияния органоминерального модификатора (ОММ) на прочностные характеристики цементного камня экспериментальные исследования проводились на образцах цементных паст, варианты составов которых приведены в табл. 3.

Прирост прочности цементного камня состава № 2 по сравнению с контрольным составом № 1 объясняется эффективностью суперпластификатора, что позволяет снизить В/Ц до 0,25 при равнозначной текучести цементных паст. Это дает основание при дальнейших исследованиях принять за контрольный состав № 2.

Таблица 3 – Состав и прочностные характеристики цементных паст

№ состава	Компоненты цементной пасты, гр.						Прочность при сжатии МПа, сутки			
	ПЦ	СП-1	МС	А	В	В/Ц	3	7	14	28
1	400				180	0,45	35,0	47,6	54,5	60,1
2	400	2,4			100	0,25	40,7	60,0	64,6	65,3
3	400	2,4	8		100	0,25	48,1	55,5	62,9	73,5
4	400	2,4	8	4	100	0,25	51,0	63,4	70,2	74,9
5	400	2,4	16		100	0,25	53,8	60,0	72,5	76,5
6	400	2,4	16	4	100	0,25	54,3	63,4	80,5	83,3
7	400	2,4	24		100	0,25	45,8	60,7	70,3	72,7
8	400	2,4	24	4	100	0,25	51,0	62,8	76,9	79,9
9	400	2,4	32	4	100	0,25	50,0	61,2	76,8	77,4
10	400	2,4	48	4	100	0,25	48,6	54,4	68,3	76,5
11	400	2,4	60	4	100	0,25	47,0	53,3	67,4	73,8
12	400	2,4	80		100	0,25	38,5	46,5	64,6	67,2
13	400	2,4	80	4	100	0,25	46,4	49,9	66,9	68,5
14	400	2,4	160		100	0,25	18,0	22,7	23,8	37,4
15	400	2,4	160	4	100	0,25	26,6	34,0	37,4	51,0

Разницу прочности цементного камня с вводом в состав ОММ Na_2SO_4 и без, можно объяснить влиянием активизатора Na_2SO_4 на растворимость исходных компонентов вяжущего, что обеспечивает возможность более интенсивного протекания реакций в жидкой фазе с образованием кристаллогидратов кальцийсодержащих минералов, растворимость которых в воде очень мала. Создаются условия, обеспечивающие перенасыщения в большей степени для новообразований, что обуславливает выкристаллизовывание мелких образований новой фазы, их дальнейший рост и срастание между собой. Сульфат натрия взаимодействуя с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, образует высокодисперсный гидросульфалоюминат кальция и NaOH по схеме



Образовавшийся высокодисперсный гидросульфалоюминат выполняет роль кристаллической затравки и ускоряет гидратацию цементных минералов, а NaOH активизирует стекловидную фазу. В результате образуется цементный камень с высокой прочностью [13]. Выше сказанное подтверждается проведенными экспериментальными исследованиями, результаты которых представлены в табл. 3, а наиболее наглядно иллюстрируется рисунком 1.

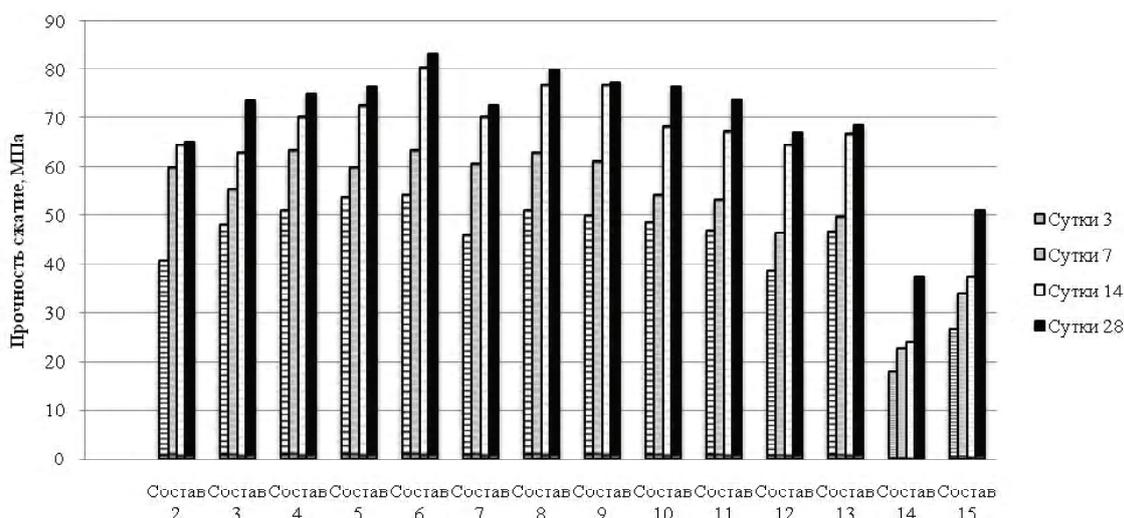


Рисунок 1 – Прочность в зависимости от состава образцов.

Анализируя результаты, представленные в табл. 3 и на рис. 1, можно отметить рост прочности в проектном возрасте цементного камня составов №№ 3–13 по сравнению с контрольным составом № 2, а наиболее высокие значения прочности показал состав № 6 (содержание МС = 4 %).

В результате этих экспериментальных исследований были разработаны составы модифицированных бетонных смесей №№ 1, 2, 3 с содержанием МС 4; 12; 20 % соответственно (табл. 4).

Таблица 4 – Составы бетонных смесей

№ состава	Расход на 1 м ³ , кг							В/Ц	ОК, см	ρ, кг/м ³
	Ц	П	Щ	В	Органоминеральный модификатор					
					МС	А	СП-1			
К	470	560	1 080	210	–	–	2,85	0,45	17	2 389
1	440	577	1 080	200	18	4,7	2,85	0,45	15	2 401
2	440	542	1 080	200	53	4,7	2,85	0,45	16	2 404
3	440	507	1 080	200	88	4,7	2,85	0,45	17	2 406

И хотя показатели прочности цементных паст с содержанием МС 12 и 20 процентов ниже, чем у состава № 6 (содержание МС = 4 %), возникает необходимость проверки возможности максимальной утилизации стеклобоя в бетонах.

В процессе исследований определяли подвижность бетонных смесей и испытывали бетон на прочность в возрасте 7, 14, 28 суток нормального твердения, а также определяли его водонепроницаемость и морозостойкость.

Результаты физико-механических испытаний этих составов представлены на рис. 2. При этом расход цемента у основных составов (№№ 1, 2, 3) был снижен по сравнению с контрольным составом (К) на 6 %.

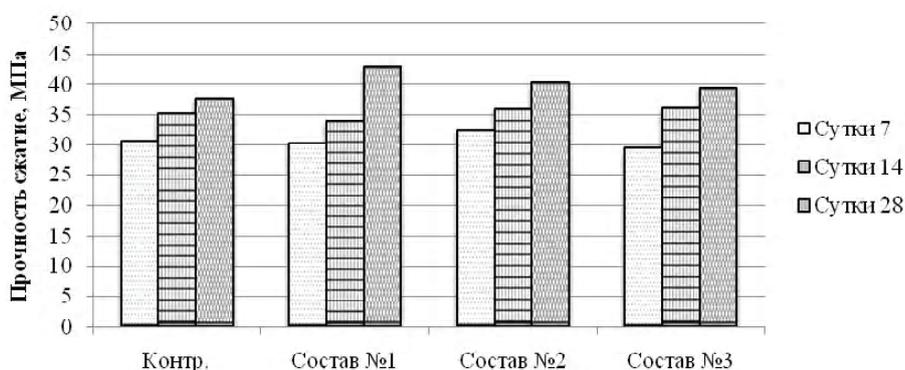


Рисунок 2 – Прочность модифицированных бетонов в возрасте 7, 14, 28 суток.

Наиболее представительным по прочности в стандартном возрасте является состав № 1 (с содержанием МС = 4 %), а составы №№ 2, 3 (с содержанием МС 12 и 20 % соответственно) практически равнозначны с контрольным составом.

При проведении испытаний на морозостойкость и водонепроницаемость полученные результаты, приведенные в таблице 5, демонстрируют положительную тенденцию этих показателей в случае модификации бетонов ОММ.

По данным таблицы 5 установлено, что с увеличением количества стеклянного порошка в составе органоминерального модификатора такие эксплуатационные характеристики модифицированных бетонов, как водонепроницаемость и морозостойкость, повышаются.

ВЫВОДЫ

1. Определено, что оптимальное количество активизатора в виде Na₂SO₄ в составе ОММ – 1 % от массы цемента.

Таблица 5 – Показатели эксплуатационных характеристик модифицированных бетонов

№ состава	Расход модификатора, % от массы цемента			Марка по водонепроницаемости, W	Марка по морозостойкости, F (ускоренный метод)
	МС	А	СП-1		
К	–	–	0,6	W4	200
1	4	1	0,6	W6	200
2	12	1	0,6	W8	250
3	20	1	0,6	W10	300

2. Установлено положительное влияние комплексного органоминерального модификатора на прочность цементных паст.

3. Применение в таких цементных композитах, как тяжелые бетоны, органоминерального модификатора в количестве 4...20 % от массы цемента при неизменной подвижности бетонных смесей и применении рядовых цементов позволяет зафиксировать следующую технико-экономическую эффективность:

– повышение прочности бетона как в процессе набора, так и в проектном возрасте на 2...14 % в зависимости от количества (МС) в составе ОММ;

– повышение марки бетона по водонепроницаемости с W4 до W10 и морозостойкости с F200 до F300;

– снижение расхода цемента без снижения класса бетона по прочности на 6 %.

4. Модификация бетонов ОММ на основе стеклянного порошка открывает перспективы для утилизации стеклобоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пунагина, Ю. В. Модифицированные бетонные смеси для восстановительных работ на транспортных сооружениях [Текст] / Ю. В. Пунагина // Актуальні проблеми та наукові звершення молоді на початку третього тисячоліття : Матеріали тез I всеукраїнської наукової конференції студентів, магістрантів, аспірантів і докторантів. Частина II. Луганськ, 12–14 листопада 2008 р. – Луганськ : Елтон-2. – С. 142–143.
- Дворкин, Л. И. Специальные бетоны [Текст] / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Москва : «Инфра-Инженерия», 2012. – 365 с.
- Микронаполнители как структурообразующий компонент высокофункциональных бетонов [Текст] / Е. А. Беличенко, С. Н. Толмачев // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури : зб. наук. праць / МОН України ; ОДАБА. – Одеса, 2014. – Вип. № 53. – С. 41–48.
- Meyer, C. Concrete with waste glass as aggregate [Text] / C. Meyer, N. Egosi, C. Andela // Recycling and Reuse of glass Cullet : Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. – P. 179–181.
- Byars, E. A. Use of glass for construction products: legislative and technical issues [Текст] / E. A. Byars, H. Zhu, C. Meyer // Sustainable Waste Management : Proceedings of the International Symposium 9–11 September 2003, Dundee UK. – P. 827–838.
- Remarque, W. Glass powder as a reactive addition for blast furnace cements [Text] / W. Remarque, D. Heinz, C. Schleusser // Recycling and Reuse of glass Cullet : Proceedings of International Symposium 19–20 March 2001, Dundee UK. – P. 229–238.
- Dhir, R. K. Expansion due to alkali-silica reaction (ASR) of glass cullet used in concrete [Text] / R. K. Dhir, T. D. Dyer, M. C. Tang // Sustainable Waste Management : Proceedings of the International Symposium 9–11 September 2003, Dundee UK. – P. 751–760.
- Meland, I. Recycling glass cullet as concrete aggregates, applicability and durability [Text] / I. Meland, P. A. Dahl // Recycling and Reuse of glass Cullet : Proceedings of International Symposium 19–20 March 2001, Dundee UK. – P. 167–177.
- Dyer, T. D. Use of glass cullet as a cement component in concrete [Text] / T. D. Dyer, R. K. Dhir // Recycling and Reuse of glass Cullet : Proceedings of International Symposium 19–20 March 2001, Dundee UK. – P. 157–166.
- Кетов, П. А. Использование вяжущих свойств дисперсных силикатных стекол при утилизации стеклобоя [Текст] / П. А. Кетов, В. С. Корзанов, С. И. Пузанов // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 2–3.
- Битое стекло вместо бетона [Электронный ресурс] // Информационный ресурс. Технологии направленные на улучшение среды обитания. – [Б. м. : ecology.md], [2010]. – Электрон. дан. – Режим доступа : <http://ecology.md/pege/bitoe-steklo-vmesto-betona>. – Загл. с экрана.
- Ратинов, В. Б. Добавки в бетон [Текст] / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М. : Стройиздат, 1989. – 188 с.
- Юхневский, П. И. Влияние химической добавки на свойства бетонов [Текст] / П. И. Юхневский. – Минск : БНТУ, 2013. – 310 с.

Получено 02.03.2018

С. В. СОРОКАНИЧ, А. В. НАЗАРОВА
ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИЙ МОДИФІКАТОР ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИТІВ НА
ОСНОВІ СКЛЯНОГО ПОРОШКУ
ДООУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет»

Анотація. На основі промислового відходу – скляного бою – розроблено ефективний склад органо-модифікатора цементних композитів. Представлені результати експериментальних досліджень впливу органо-модифікатора в комплексі з активізатором на властивості цементних паст і важких бетонів. Виконано аналіз отриманих експериментальних даних.

Ключові слова: скляний порошок, в'язучий, цементна паста, важкий бетон, міцність, активізатор, водонепроникність, морозостійкість.

STANISLAV SOROKANICH, ANTONINA NAZAROVA
ORGANOMINERALIC MODIFIER OF CEMENT COMPOSITES BASED ON
GLASS POWDER
Lugansk National Agrarian University

Abstract. On the basis of industrial waste – glass combat – an effective composition of the organomineral modifier of cement composites was developed. The results of experimental studies of the effect of an organomineral modifier in combination with an activator on the properties of cement pastes and heavy concretes are presented. The obtained experimental data have been analyzed.

Key words: glass powder, binder, cement paste, heavy concrete, strength, activator, water resistance, frost resistance.

Сороканич Станіслав Васильєвич – старший преподаватель кафедры технологии и организации строительного производства ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет». Научные интересы: получение коррозионно-стойких бетонов путем их модификацией органоминеральными добавками.

Назарова Антонина Васильевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры архитектуры и строительных конструкций ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет». Научные интересы: бетоны с использованием отходов промышленности.

Сороканич Станіслав Васильович – старший викладач кафедри технології та організації будівельного виробництва ДООУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет». Наукові інтереси: отримання корозійно-стійких бетонів шляхом їх модифікації органо-мінеральними добавками.

Назарова Антоніна Василівна – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри архітектури і будівельних конструкцій ДООУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет». Наукові інтереси: бетони з використанням відходів промисловості.

Sorokanich Stanislav – Senior Lecturer, Technology and Organization of Construction Production Department, Lugansk National Agrarian University. Scientific interests: obtaining corrosion-resistant concrete by their modification with organomineral additives.

Nazarova Antonina – Ph. D. (Eng.), Senior Research fellow, Associate Professor, Architecture and Building Structures Department, Lugansk National Agrarian University. Scientific interests: concretes using industrial wastes.