

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА  
СМЕСИ НА ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ЗОЛОЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО**

Инженер **И.М. Карамышев**,  
канд. техн. наук **Е.А. Голубева**  
(Сибирская государственная  
автомобильно-дорожная академия (СибАДИ))  
Конг. информация: +7(904)589-10-35;  
[elena.golybeva@inbox.ru](mailto:elena.golybeva@inbox.ru)

*В настоящее время разработан ряд направлений использования золошлаковых материалов в различных отраслях народного хозяйства. Одно из основных направлений в строительстве – это добавка зол в бетоны, в растворы взамен мелкого заполнителя и части цемента, добавки в бетоны вместо щебня, применение золошлаковых материалов в дорожном строительстве. В ряде этих технологий существование золы уноса в стекловидном состоянии обуславливает существенное улучшение качества изделий по сравнению с применением природных материалов. Статья посвящена проблеме использования золошлаковых отходов в качестве вяжущего материала при изготовлении бетонов и растворов.*

**Ключевые слова:** зола уноса, активность, прочность, вяжущее, цемент, бетон.

Проблема утилизации золошлаковых материалов (ЗШМ) приобретает все большую актуальность, так как золоотвалы занимают большие площади, являются источником загрязнения окружающей среды и требуют значительных эксплуатационных затрат.

Поиск путей эффективного использования золошлаков сегодня является одной из наиболее актуальных задач угольной энергетики. В Европе, где требования экологического законодательства более жесткие, чем в России, ЗШМ квалифицируются как стратегическое сырье, применяемое при строительстве дорог, производстве цемента, удобрений, бетона и т.д. Полнота использования ЗШМ составляет 80-100%. Как показали маркетинговые исследования, объемы возможного потребления ЗШМ при благоприятном сценарии экономического развития в Омской области составляют 1 300 тыс. т. Таким образом, потребность в данном материале такова, что позволит практически полностью использовать всю образующуюся золу. На современном этапе, по мне-

нию руководства Акционерного общества «Территориальная генерирующая компания № 11» (АО «ТГК-11»), к причинам низкого уровня использования отходов ТЭЦ следует отнести и несовершенство законодательных актов, регламентирующих их утилизацию, и отсутствие экономического регулирования потребления ЗШМ. Объем отходов ТЭЦ превышает 62 млн. т, и ежегодно золоотвалы прирастают еще на 1,4 млн. т.

В начале 2008 г. на ТЭЦ-4 введена в эксплуатацию первая очередь новой установки отбора сухой золы производительностью 210 тыс. т в год. Таким образом, суммарная производительность двух установок отбора сухой золы (первая построена еще в 1975 г.) составляет 270 тыс. т в год, что позволяет полностью закрывать потребность в ЗШМ двух действующих золоперерабатывающих заводов: Комбината пористых материалов (производительностью – 120 тыс. м<sup>3</sup> в год) и ООО «Сибирский эффективный кирпич» (79 млн. усл. кирпича в год). Потребление ЗШМ в 2008 г. выросло почти втрое по сравнению с 2007 г. Тогда же были приняты планы строительства установки отбора сухой золы производительностью 280 тыс. т в год на ТЭЦ-5.

В настоящее время проводятся исследования многокомпонентных вяжущих, в состав которых входит зола уноса. Так, для научного эксперимента на кафедре «Строительные материалы и специальные технологии» СибАДИ Заказчиком были представлены пробы одного из таких вяжущих.

Предлагаемое вяжущее включает:

- портландцемент марки М 500 по ГОСТ 10178;
- золу уноса Омской ТЭЦ-5;
- песок по ГОСТ 6139;
- гипс строительный марки Г-2 по ГОСТ 125;
- суперпластификатор по ТУ 5745-022-58042865-2007 (в форме порошка коричневого цвета);
- кальций хлористый технический по ГОСТ 450;
- гидроксид натрия по ГОСТ 4328.

Способ получения комплексного золоцементного вяжущего заключается в том, что отдозированные в определенном соотношении исходные компоненты в воздушно-сухом состоянии предварительно перемешивают, а затем полученную смесь активируют в дезинтеграторе (помольный комплекс РЦ-2 для получения ультрадисперсных порошков). Смесь после измельчения представляет собой порошок светлосерого цвета.

Минеральная составляющая такого многокомпонентного вяжущего включает: цемент, микрокремнезем и золу уноса, а химическая – суперпластификатор, регуляторы твердения и другие добавки. Благода-

ря синергизму действия, указанные ингредиенты в форме единых поликомпонентных продуктов могут быть более эффективны, чем те же материалы, отдельно введенные в бетонную смесь.

Каждая гранула является агрегатом из частиц цемента, активного микрокремнезема и золы уноса, между которыми имеется твердая водорастворимая прослойка из суперпластификатора и регуляторов твердения, «склеивающая» минеральные частицы.

Для выбора необходимого количества наполнителя и добавок производились лабораторные испытания как чистого вяжущего, так и вяжущего с наполнителями и добавками при сравнении их показателей при оптимальных структурах. Сравнением величин экстремумов свойств устанавливается степень эффективности наполнителя и добавки, а также рациональное содержание их в вяжущем веществе.

Механизм взаимодействия различных компонентов смеси следующий.

**Зола уноса** (далее по тексту – зола) представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий, как правило, из частичек размером от долей микрона до 0,14 мм. Зола образуется в результате сжигания твердого топлива на ТЭС и улавливается электрофильтрами, после чего в сухом состоянии отбирается с помощью золоотборника на производственные нужды или вместе с водой и шлаком отправляется на золоотвал.

В золах омских ТЭЦ-2, ТЭЦ-4, ТЭЦ-5 по результатам химического анализа оксид кальция в свободном виде не содержится. Способностью к непосредственному взаимодействию с водой исследуемые золы не обладают.

В то же время золы в составе смешанных вяжущих (например, золоизвестковых или золоцементных) участвуют в твердении. При твердении они проявляют пуццолановую активность, т.е. способность при обычных температурах связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений [1].

Пуццолановой активностью в составе зол обладают продукты обжига глиен:

- аморфизованное глинистое вещество типа метакаолинита;
- аморфные ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ );
- алюмосиликатное стекло.

Реакционная способность по отношению к гидроксиду кальция у таких продуктов различна. Обладающий большой удельной поверхностью метакаолинит активно реагирует с  $Ca(OH)_2$  при обычных температурах с образованием гидросиликатов кальция и гидрогеленита [2]. Активность образующихся при более высоких температурах аморфных

$SiO_2$  и  $Al_2O_3$  заметно меньше, что объясняется резким снижением удельной поверхности вследствие спекания и кристаллизации продуктов разложения каолинита (муллита, кристобалита и др.). Высокотемпературное спекание и плавление глинистых минералов снижает их удельную поверхность и соответственно активность, поэтому алюмосиликатная стеклофаза золы малоактивна при обычных температурах.

Пуццоланический эффект действия тонкодисперсных добавок в бетонах проявляется в химическом взаимодействии активного кремнезема с известью по схеме:



Наряду с этим, поскольку дисперсность частиц добавки соизмерима с размерами зерен цемента, наблюдается пластифицирующий эффект, проявление которого повышается с увеличением (до оптимального) количества вводимой добавки. Образование гидросиликатов кальция обеспечивает повышение плотности и прочности цементного камня и, соответственно, бетона и раствора за счет вовлечения активной части добавки в формирующуюся структуру цементного камня.

Кроме того, уменьшение свободной гидроокиси кальция в структуре цементного камня способствует повышению коррозионной стойкости бетона к коррозии *I-го вида – выщелачиванию* и *коррозии II-го вида – химической коррозии*, что исключает образование легкорастворимых гидроксидов магния, натрия и других.

Таким образом, введение химически активных минеральных добавок-наполнителей способствует не только сокращению расхода цемента, но и повышению коррозионной стойкости бетона, что свидетельствует о технической и экономической эффективности использования добавок в бетонах и растворах.

Перспективный метод повышения активности золы заключается в ее помоле. Кислые золы, дисперсность которых соответствует классу *Б* ( $S_{y0}$  не менее 2000 см<sup>2</sup>/г), рекомендуется вводить в мельницу и измельчать вместе с цементом. Кислую золу, относящуюся по дисперсности к классу *А* ( $S_{y0}$  не менее 3000 см<sup>2</sup>/г), разрешается смешивать с цементом без помола. Таким образом, золу уноса после электрофильтров можно использовать для смешивания с цементом с целью улучшения строительно-технических свойств цемента и увеличения количества вяжущего материала [1].

**Песок.** Песок является неактивной (инертной) добавкой – наполнителем естественного происхождения (образовавшийся в результате выветривания твердых горных пород и состоящий в основном из кристаллического кварца).

Механизм действия такой добавки основан на увеличении удельной поверхности составляющих компонентов цементного теста и, в свя-

зи с этим, объема прочно удерживаемой адсорбционной воды (при условии, что их дисперсность будет соизмерима с размерами зерен цемента) [3,4]. Это обуславливает получение необходимого количества цементного теста, обеспечивающего образование достаточной толщины обмазки на поверхности зерен заполнителя и, благодаря этому – получение смеси заданной удобоукладываемости.

В общем случае требуемое количество неактивных минеральных добавок в смеси с клинкерным цементом определяется в зависимости от марки цемента из расчета, что замена добавкой 1% массы цемента приводит к получению композитного (смешанного) вяжущего с активностью, меньшей на 1%, чем бездобавочного цемента [5,6].

Как показывают многочисленные исследования, в ряде случаев введение тонкомолотых малоактивных и даже инертных добавок до 10-15%, а иногда и больше, позволяет полнее использовать клинкерную часть цементов. Даже при длительном твердении бетонов клинкерные частички размером более 40-60 мкм обычно полностью не гидратируются и выполняют в цементном камне роль микрозаполнителя. Клинкерные частички такого размера без существенного снижения прочностных характеристик портландцемента (ПЦ) могут быть замещены в нем подобными же частичками, но из других, в том числе и инертных, материалов [7,8].

В качестве микрозаполнителей в цементе могут использоваться многие материалы. Однако лучшие результаты позволяют получать те, которые характеризуются высокой прочностью и плотностью. При совместном помоле кварцевый песок играет роль абразива по отношению к цементу, способствуя более тонкому измельчению его частиц, а, следовательно, быстрой их гидратации в начальные сроки твердения. Особенно эффективно измельчать портландцементный порошок с кварцевым песком до удельной поверхности 2500-3500 см<sup>2</sup>/г и более. В этом случае зерна песка, выполняя роль мелющих тел, обеспечивают переход клинкерных частиц в тонкие и тончайшие фракции, способные взаимодействовать с водой в наиболее короткие сроки твердения, в то время как частички песка остаются преимущественно в виде более грубых фракций. При таком способе получения ПЦ с добавками 25-35% песка при твердении в нормальных условиях обладает практически теми же прочностными характеристиками, что и исходный ПЦ [7,9]. При обычных температурах твердения взаимодействие измельченного кварца с выделяющимся при твердении ПЦ гидратом окиси кальция незначительное.

*Суперпластификатор.* В исследованиях использовался суперпластификатор, удовлетворяющий требованиям ТУ 5745-022-58042865-2007. Добавка для бетонов и строительных растворов полифункциона-

нального действия ПФМ-НЛК. Технические условия (в форме порошка коричневого цвета). Введение в материал интенсификаторов помола в виде поверхностно-активного вещества (ПАВ) повышает эффективность измельчения клинкера, так как понижают его сопротивляемость помолу, а также способствуют уменьшению агрегации частичек материала и их налипания на мелющие тела. Это объясняется, по-видимому, тем, что указанные вещества адсорбируются активными участками частичек [8].

**Гипс.** Как известно, смеси гипсовых вяжущих веществ с портландцементом при твердении характеризуются неустойчивостью. При затворении водой смеси гипса и цемента вначале интенсивно твердеют, но через 1-3 месяца, а иногда и позднее возникают деформации, обуславливающие обычно не только падение прочности, но даже разрушение системы. Такое поведение смесей гипсовых вяжущих с портландцементом при твердении – следствие образования трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция, содержащегося в портландцементе, и сульфата кальция [7].

Если в смеси гипсовых вяжущих веществ с ПЦ вводить надлежащее количество пуццолановых (гидравлических) добавок, содержащих кремнезем в активной форме, то достигаются полная их стабильность и рост прочности при длительном их твердении в воздушной или водной средах без разрушительных деформаций. В качестве пуццолановых добавок применяются некоторые активные золы.

Известно, что водопотребность гипса увеличивается с повышением степени его измельчения. Вместе с тем измельчение его до удельной поверхности примерно 2500-3000 см<sup>2</sup>/г, даже при некотором увеличении водопотребности смеси, приводит к повышению прочности гипса [6,8].

Разница в скорости схватывания цемента с добавкой гипса и без нее объясняется следующим образом. При начальном взаимодействии с водой цемента с добавкой гипса на поверхности клинкерных зерен образуются тонкие оболочки из мельчайших частичек этtringита. Они не вызывают связывания зерен друг с другом и практически не снижают подвижность водной суспензии. При отсутствии гипса в цементе на поверхности его зерен образуются объемистые рыхлые оболочки из гидроалюминатов кальция, связывающие их в единую, хотя и малопрочную структуру начального твердения. Оптимальное количество гипса устанавливают специальными опытами [9].

**Хлористый кальций (ХК)** представляет собой кристаллический порошок белого цвета в виде  $CaCl_2$  или дигидрата  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , а также водных растворов. Отрицательное влияние пластифицирующих добавок, т.е. замедление скорости гидратации и твердения цемента, устраня-

ется одновременным вводом в смеси добавок-ускорителей твердения [3].

*Едкий натр* ( $NaOH$ ) рекомендуется вводить в качестве активирующей добавки для повышения щелочности смеси [1].

С целью определения значимости влияния варьлируемых технологических факторов на свойства вяжущего был применен метод математического планирования эксперимента. В качестве варьлируемых факторов рассматривалось:

- соотношение минеральных компонентов от расхода цемента;
- количество суперпластификатора и гипса в смеси;
- количество добавок  $CaCl_2$  и  $NaOH$ ;
- соотношение золы уноса и песка в смеси (**табл. 1**).

Были выбраны следующие технические показатели качества вяжущего: водопотребность, сроки схватывания и прочность вяжущего.

**Таблица 1**

*Технологические факторы, влияющие на свойства вяжущего*

Тип фактора	Усл. обозн.	Уровни варьирования факторов				
		1	2	3	4	5
<i>Соотношение ЗУ/Песок, % от цемента</i>	X1	0	17,5	35	52,5	70
<i>Количество суперпластификатора, % от массы смеси</i>	X2	0	0,5	1	1,5	2
<i>Количество гипса в смеси, % от массы смеси</i>	X3	0	1,5	3	4,5	6
<i>Количество <math>CaCl_2</math>, %</i>	X4	0	0,75	1,5	2,25	3
<i>Количество <math>NaOH</math>, %</i>	X5	0	1,5	3	4,5	6
<i>Соотношение ЗУ/Песок, %</i>	X6	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0

*Примечание: ЗУ – зола уноса.*

Составы полученных многокомпонентных вяжущих материалов приведены в **табл. 2** и **3**.

Таблица 2

## Составы многокомпонентных вяжущих материалов

№ п/п	Технологические факторы, влияющие на свойства вяжущего*					
	X1	X2	X3	X4	X5	X6
1	0	0	0	0	0	0/100
2	0	0,5	3	1,5	3	50/50
3	0	0,5	1,5	0,75	1,5	25/75
4	0	2	6	3	6	100/0
5	0	1,5	4,5	2,25	4,5	75/25
6	35	0	3	0,75	6	75/25
7	35	1	1,5	3	4,5	0/100
8	35	0,5	6	2,25	0	50/50
9	35	1	4,5	0	3	25/75
10	35	1,5	0	1,5	1,5	100/0
11	17,5	0	1,5	2,25	3	100/0
12	17,5	1	6	0	1,5	75/25
13	17,5	0,5	4,5	1,5	6	0/100
14	17,5	2	0	0,75	4,5	50/50
15	17,5	1,5	3	3	0	25/75
16	70	0	6	1,5	4,5	25/75
17	70	1	4,5	0,75	0	100/0
18	70	0,5	0	3	3	75/25
19	70	2	3	2,25	1,5	0/100
20	70	1,5	1,5	0	6	50/50
21	52,5	0	4,5	3	1,5	50/50
22	52,5	1	0	2,25	6	25/75
23	52,5	0,5	3	0	4,5	100/0
24	52,5	2	1,5	1,5	0	75/25
25	52,5	1,5	6	0,75	3	0/100

Примечание: \* пояснение см. табл. 1.



Таблица 3

## Составы многокомпонентных смесей

№ п/п	Количество материалов в смеси*, г							
	Гипс	CaCl <sub>2</sub>	NaOH	Супер-пластификатор	Цемент	Зола уноса и песок	Зола уноса	Песок
1	0	0	0	0	1000	0	0	0
2	30	15	30	5	920	0	0	0
3	15	7,5	15	5	957,5	0	0	0
4	60	30	60	20	830	0	0	0
5	45	22,5	45	15	872,5	0	0	0
6	30	7,5	60	0	586,625	315,875	236,91	78,96875
7	15	30	45	10	585	315	0	315
8	60	22,5	0	5	593,125	319,375	159,69	159,6875
9	45	0	30	10	594,75	320,25	80,063	240,1875
10	0	15	15	15	620,75	334,25	334,25	0
11	15	22,5	30	0	769,3125	163,1875	163,19	0
12	60	0	15	10	754,875	160,125	120,09	40,03125
13	45	15	60	5	721,875	153,125	0	153,125
14	0	7,5	45	20	765,1875	162,3125	81,156	81,15625
15	30	30	0	15	763,125	161,875	40,469	121,40625
16	60	15	45	0	264	616	154	462
17	45	7,5	0	10	281,25	656,25	656,25	0
18	0	30	30	5	280,5	654,5	490,88	163,625
19	30	22,5	15	20	273,75	638,75	0	638,75
20	15	0	60	15	273	637	318,5	318,5
21	45	30	15	0	432,25	477,75	238,88	238,875
22	0	22,5	60	10	431,0625	476,4375	119,11	357,328125
23	30	0	45	5	437	483	483	0
24	15	15	0	20	451,25	498,75	374,06	124,6875
25	60	7,5	30	15	421,5625	465,9375	0	465,9375

*Примечание: данные приведены из расчета на 1000 г смеси.*

Для определения прочностных характеристик вяжущего изготавливали образцы-кубики с размерами 2×2×2 см из вяжущего теста. Прочность определяли в возрасте 3, 7 и 28 суток. Для каждого установленного срока испытаний изготавливали по три образца. Результаты испытаний указаны в **табл. 4**.

**Таблица 4**

*Влияние состава смеси на свойства золоцементного вяжущего*

№ п/п	Сроки схватывания, ч		НГ <sup>1</sup> , %	Прочность, кгс/см <sup>2</sup> , возраст, сутки		
	Начало схватывания	Конец схватывания		3	7	28
1	1,3	2,23	33	482,50	324,17	600,83
2	0,19	1,23	33	444,17	368,33	615,00
3	0,53	1,26	30,5	465,83	538,33	508,33
4	0,59	2,34	35	220,00	256,67	265,83
5	0,21	2,0	35	175,00	255,00	268,33
6	0,47	1,22	43	136,67	127,50	196,67
7	1,1	2,2	34	161,67	150,00	200,00
8	0,46	1,16	38	263,33	232,50	625,00
9	1,36	2,21	33	321,67	340,00	282,50
10	2,4	3,23	35,5	216,67	318,33	348,33
11	1,9	2,15	33,5	308,33	429,17	325,00
12	1,4	2,5	36	348,33	368,33	292,50
13	1,4	2,3	36,5	90,83	135,00	125,00
14	0,42	1,15	38	120,83	172,50	186,67
15	0,25	0,45	32,5	345,00	482,50	308,33
16	0,2	3,1	31,5	122,50	142,50	190,00
17	2,1	3,27	42,5	78,33	147,50	277,13
18	0,5	2,37	39	113,33	199,17	225,83
19	0,59	1,5	30,5	120,00	171,67	205,00
20	0,37	1,5	46,5	53,33	101,67	126,67
21	0,56	1,27	36,5	156,67	280,83	258,33
22	0,25	0,45	38,5	63,33	83,83	131,67
23	1,1	1,53	41,5	97,50	150,83	213,33
24	0,45	1,25	36,5	279,17	440,83	387,50
25	1,23	2,8	30,5	228,33	288,33	274,17

<sup>1</sup> НГ – нормальная густота, т.е. количество воды, выраженное в процентах к массе цемента, необходимой для получения теста определенной пластичности.

## Влияние содержания золы уноса и песка на свойства вяжущего

Результаты эксперимента показали, что при замене части цемента в смеси минеральными наполнителями (зола и песок) прочность вяжущего снижается. Данная зависимость характерна для образцов, испытанных в различном возрасте (**рис. 1**). Введение минеральных добавок в количестве 0 до 70% от массы цемента приводит к снижению его прочности в начальные сроки твердения (3 и 7 суток). По сравнению с бездобавочным цементом в возрасте 3 суток прочность снижается на 32-73%, в возрасте 7 суток – на 9-56%. На 28 сутки различие с цементом, не содержащим данные добавки, становится минимальным при замене 35% цемента на золу и песок.

Снижение прочности можно объяснить заменой части активного цемента на значительное количество добавок пониженной активности.

Отрицательное влияние медленно гидратирующейся свободной окиси кальция ( $CaO$ ) в золах может быть уменьшено следующим технологическим приемом – введением добавок, ускоряющих процесс гидратации  $CaO$  или вступающих с нею в реакции.

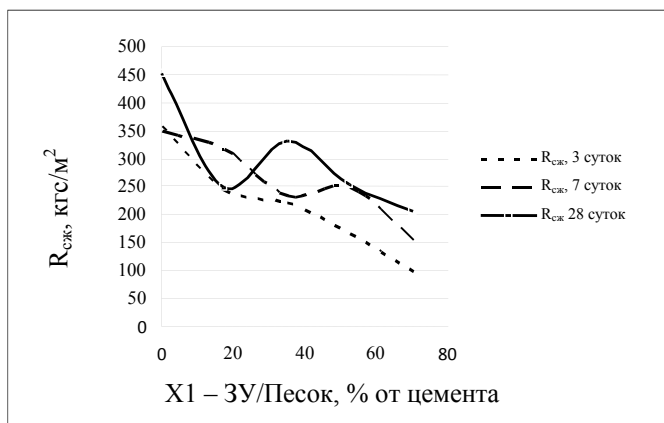
Увеличение удельной поверхности золы приводит к увеличению водоцементного отношения, что также снижает прочность.

Водопотребность ПЦ колеблется обычно в пределах 24-28%. Водопотребность зависит от многих факторов и, в частности от минерального состава ПЦ. Чем больше в нем алюминатов кальция, тем она выше. Более тонкое измельчение вяжущего также несколько увеличивает водопотребность.

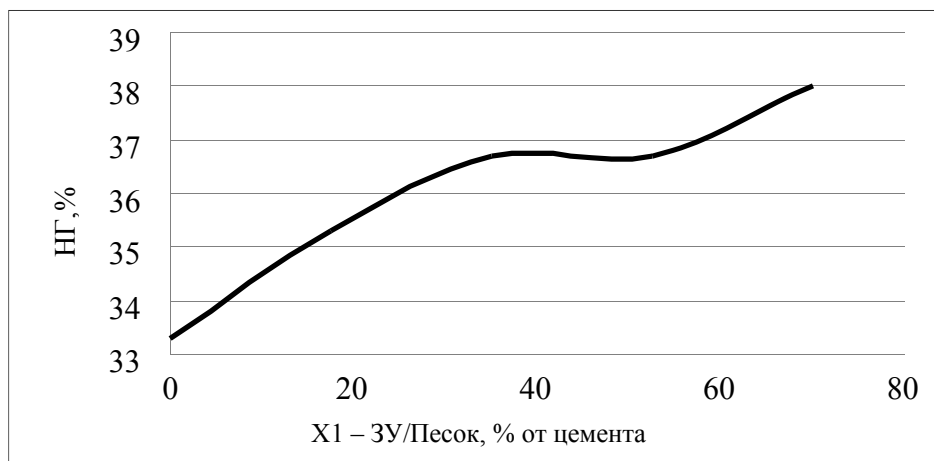
В результате испытаний установлено, что цемент без добавок имеет  $НГ=33\%$ . Водопотребность смеси с минеральными добавками выше, чем у ПЦ (**рис. 2**). При замене части цемента на золу и песок (70% от массы цемента) этот показатель увеличивается до 38%. Отмечено также, что в пределах содержания золы и песка в смеси от 35 до 52,5% водопотребность не изменяется и составляет 36,7%.

Водопотребность цементов с увеличением содержания золы, как правило, возрастает, поскольку золы – рыхлые, водопотребные, тонкодисперсные материалы. Однако в некоторых случаях водопотребность цементов может снижаться. Наименьшей водопотребностью (наибольшей пластичностью, удобоукладываемостью) будут, по-видимому, характеризоваться растворы и бетоны на цементах с добавкой высокодисперсной золы, содержащей максимальное количество мелких стекловидных частиц сферической формы (эффект роликотопшпиков). В то же время в низкодисперсных золах наиболее крупные фракции обычно представлены частицами несгоревшего топлива, которые адсорбируют

заметное количество воды, с чем связана повышенная водопотребность зольных цементов.



**Рис. 1. Влияние содержания золы и песка на прочность вяжущего при сжатии**



**Рис. 2. Влияние содержания золы уноса и песка на водопотребность вяжущего**

Таким образом, к важнейшим характеристикам, влияющим на свойства зол, применяемых в качестве активной добавки к цементам, следует отнести содержание стекловидной составляющей и несгоревших частиц топлива, а также дисперсность.

Известно, что золоминеральные вяжущие в естественных усло-

виях твердеют медленно и обладают особенностью более длительного набора прочности по сравнению с цементными.

Однако в результате испытаний выявлено, что при содержании в смеси золы и песка в количестве от 35 до 52,5% от массы цемента сроки схватывания вяжущего вещества значительно сокращаются: начало схватывания – 42 мин.; конец схватывания – 1,5 ч.

### *Влияние добавки суперпластификатора на свойства вяжущего*

Введение в цемент органических пластифицирующих добавок отрицательно отражается на скорости гидратации и твердении цемента, особенно в начальные сроки.

Анализ влияния суперпластификатора на прочность вяжущего (рис. 3, 4) показал, что по сравнению с составом без добавки:

- в возрасте 3 суток прочность вяжущего снижается от 9 до 15% при увеличении доли пластификатора в смеси;
- в возрасте 7 суток расход суперпластификатора в смеси свыше 1% приводит к росту прочности на 5-11%;
- к 28 суткам прочность вяжущих с суперпластификатором в количестве 0,5% от массы смеси превышает прочность приблизительно на 8%. Дальнейшее же увеличение количества вводимой добавки снижает прочность камня в данном возрасте.

Добавка ПАВ оказывает разжижающее действие. Пластифицирующий эффект определяется изменением воды сольватных оболочек частиц новообразований цемента. При адсорбции ПАВ на поверхности твердой фазы количество свободной воды возрастает. Это ведет к улучшению реологических характеристик смеси, но несколько замедляет процессы структурообразования и твердения цемента.

Если минеральные добавки сравнительно малоактивны и их гранулометрический состав близок к характерному для ПЦ, то обычно эффект от введения органических ПАВ выше, чем при их введении в составы на чистом ПЦ. Это объясняется тем, что минеральные компоненты смешанного цемента не столь интенсивно взаимодействуют с водой, в отличие от клинкера, и как бы «разбавляют» цемент, снижая, особенно в ранние сроки, количество гидратных новообразований, на которых сорбируются ПАВ.

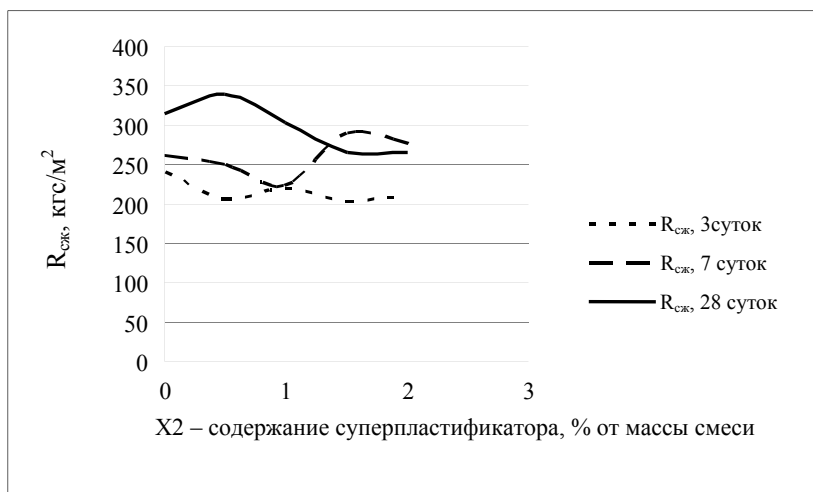
Даже в неблагоприятных условиях малоактивные минеральные добавки не влияют сколько-нибудь заметным образом на эффектив-

ность ПАВ.

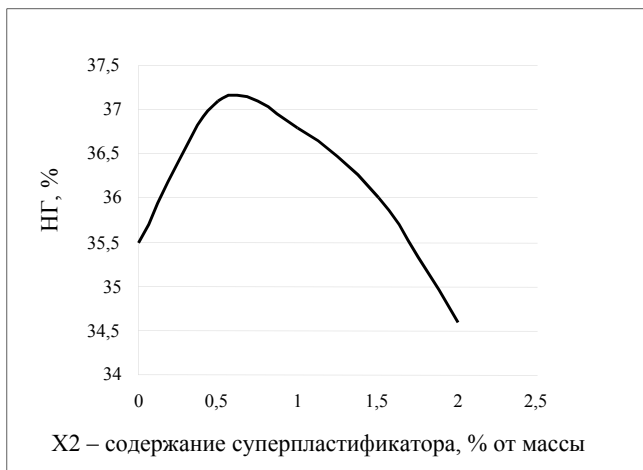
Напротив, при введении органических ПАВ в цементные системы с высокодисперсными минеральными составляющими, обладающими к тому же значительной гидравлической активностью, например, с микрокремнеземом или некоторыми видами золы уноса сухого отбора, следует принимать во внимание, что часть ПАВ может сорбироваться на этих очень активных минеральных компонентах. Как следствие, для получения такого же технологического эффекта от применения ПАВ, который обеспечивается при их введении в «бездобавочный» ПЦ, дозировка ПАВ должна быть увеличена.

В результате испытаний установлено, что при увеличении количества суперпластификатора свыше 0,5% снижается водопотребность смеси с 37 до 34,6% (рис. 3, 4).

Определение сроков схватывания позволило установить, что при введении в смесь суперпластификатора в количестве свыше 0,5% замедляется твердение вяжущего. При введении добавки свыше 1,5% твердение ускоряется. Таким образом, суперпластификаторы не существенно влияют на замедление схватывания на ранних стадиях твердения цементов (в отличие от пластификаторов).



**Рис. 3. Влияние содержания суперпластификатора на прочность вяжущего при сжатии**



*Рис. 4. Влияние содержания суперпластификатора на водопотребность вяжущего*

#### *Влияние добавки гипса на свойства вяжущего*

Как известно, смеси гипсовых вяжущих веществ с ПЦ при твердении характеризуются неустойчивостью, что полностью подтверждается полученными в результате эксперимента данными.

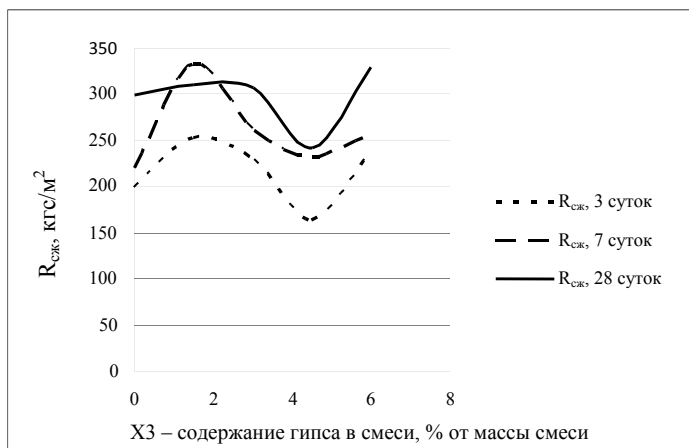
Приведенные на **рис. 5** зависимости показывают, что независимо от возраста образцов при содержании в смеси гипса в количестве 4,5% от массы, получена минимальная прочность вяжущего. Снижение прочности образцов в возрасте 28 суток при данном расходе гипса составляет 19% по сравнению с составом без добавки.

Избыток гипса на первых порах твердения может положительно сказываться на гидравлической активности. В начальном периоде твердения вяжущее, содержащее гипс в избытке, может иметь бóльшую прочность, чем вяжущее, содержащее оптимальное количество. В более поздние сроки твердения излишек гипса вызывает снижение прочности.

При таком быстротвердеющем вяжущем, каким является гипс, механическое воздействие (уплотнение) на тесто после наступления начала схватывания может привести к резкому снижению прочности системы.

Нормальная густота вяжущего теста изменяется незначительно при расходе гипса в смеси от 0 до 4,5% и составляет приблизительно 36%. При дальнейшем увеличении количества гипса НГ снижается до 34%, что отчетливо видно на графике (**рис. 6**).

Гипс вызывает ускорение твердения при введении его в смесь в количестве до 3%, при дальнейшем увеличении концентрации гипса сроки схватывания вяжущего замедляются. Некоторые добавки при одних концентрациях являются ускорителями, а при других – замедлителями схватывания вяжущего. У таких добавок имеется «порог эффективности», под которым подразумевают концентрацию добавки, дающую максимальный замедляющий или ускоряющий эффект. Подобный эффект достигается при введении в смесь добавки гипса в количестве 3%.



**Рис. 5. Влияние содержания гипса на прочность вяжущего при сжатии**



**Рис. 6. Влияние содержания гипса на водопотребность вяжущего**



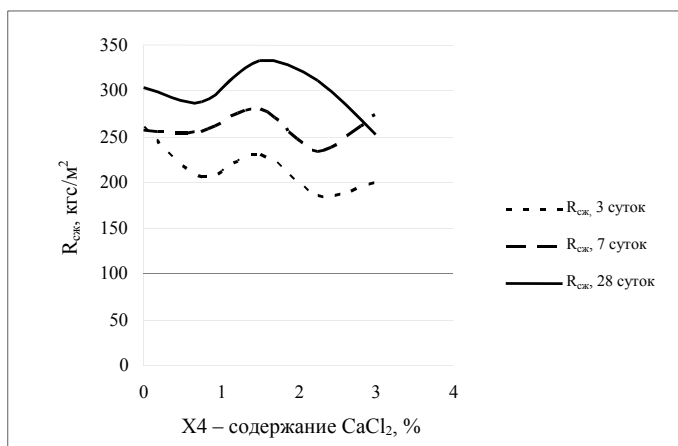
## Влияние добавки хлористого кальция на свойства вяжущего

Результаты исследования основных свойств вяжущего при изменении дозировки в его составе хлористого кальция ( $CaCl_2$ ) показаны на **рис. 7, 8**. В возрасте 3 суток прочность камня с увеличением количества добавки снижается на 29% по сравнению с вяжущим без добавок.

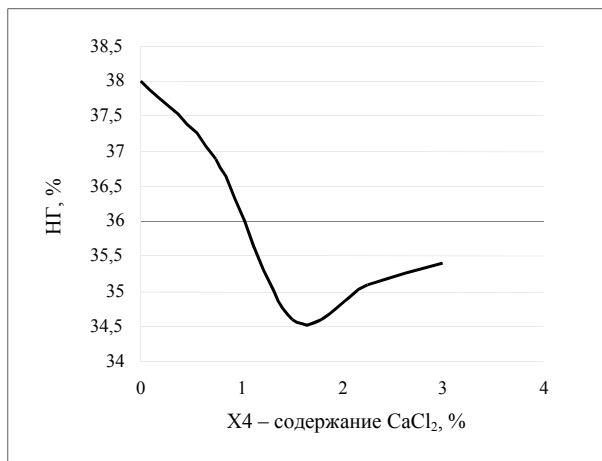
Наибольшую прочность имеет вяжущее, содержащее добавку  $CaCl_2$  в количестве 1,5% от массы смеси (7 и 28 суток).

Повышение прочности структур наблюдается в результате реакций присоединения составляющих цемента и добавки  $XK$ . Это главным образом обусловлено тем, что в соответствии с механизмом действия добавок, происходит быстрое образование первичного структурного каркаса из двойных солей гидратов и гидроксисолей, обрастающего затем гидросиликатами кальция. Наличие структурного каркаса облегчает выкристаллизовывание на матричной фазе из двойных солей основных – силикатных составляющих цементного камня, что способствует повышению прочности материала.

При введении добавки  $XK$  до 1,5% отмечается снижение водопотребности теста с 38% (0%  $CaCl_2$ ) до 34,6% (1,5%  $CaCl_2$ ), т.е.  $XK$  оказывает пластифицирующее действие и дает возможность уменьшить количество воды затворения практически на 9%. Затем водопотребность незначительно увеличивается.



**Рис. 7.** Влияние содержания  $CaCl_2$  на прочность вяжущего при сжатии



**Рис. 8. Влияние содержания  $CaCl_2$  на водопотребность вяжущего**

Действие добавок-ускорителей схватывания и твердения бетона заключается в активизации процесса гидратации цемента, приводящей к ускоренному образованию гелей, которые захватывают в свои ячейки большое количество жидкой фазы и вследствие этого вызывают быстрое схватывание и последующее интенсивное упрочнение цементного камня.

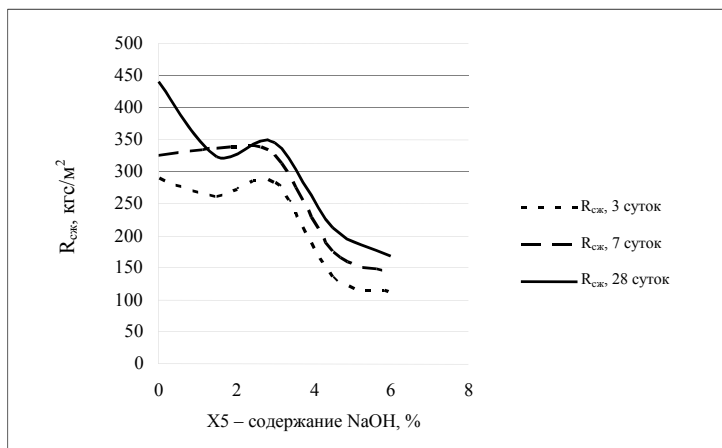
Введение  $CaCl_2$  ускоряет начало схватывания вяжущего по сравнению с бездобавочным составом на 45% (3%  $CaCl_2$ ). Но следует также отметить, что при небольших дозировках  $ХК$  может действовать как замедлитель скорости схватывания, что подтверждается полученными графическими зависимостями при определении показателя – конец схватывания вяжущего.

Концентрация добавки, дающая максимальный замедляющий и затем ускоряющий эффект (так называемый «порог эффективности», характерный для добавок-ускорителей 1 класса), достигается при введении добавки в смесь в количестве 1,5%.

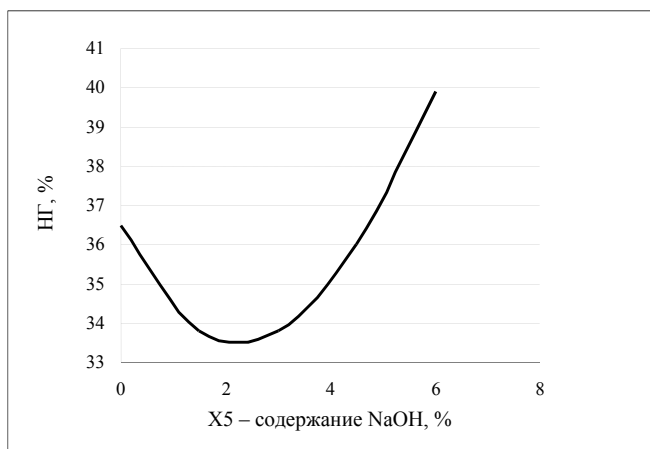
### **Влияние добавки едкого натра на свойства вяжущего**

При введении добавки едкого натра ( $NaOH$ ) смеси характеризуются следующими показателями качества вяжущего вещества (рис. 9, 10). Резкое ухудшение прочностных показателей затвердевшего вяжущего отмечается при содержании добавки  $NaOH$  в пределах более 3%. При максимальном содержании добавки (6%) прочность снижается в возрасте 3 суток – на 24%, 7 суток – на 57%, 28 суток – на 62% по сравнению с составом без добавки.

Присутствие в смеси  $NaOH$  в количестве до 3% снижает нормальную густоту теста с 36,5 до 33,8%, но дальнейшее увеличение содержания добавки вызывает значительное увеличение водопотребности смеси (при содержании  $NaOH = 6\%$ ,  $НГ = 40\%$ ). В результате вводимая в тесто избыточная вода повышает пористость камня, что отрицательно сказывается на его прочности. При прочих равных условиях, чем меньше водопотребность вяжущего вещества, тем выше его качество.



**Рис. 9.** Влияние содержания  $NaOH$  на прочность вяжущего



**Рис. 10.** Влияние содержания  $NaOH$  на водопотребность вяжущего

Начало и конец схватывания вяжущего замедляются при содержании  $NaOH$  в смеси в количестве до 3%, в большем количестве  $NaOH$  ускоряет твердение.

## Влияние соотношения золы уноса и песка на свойства вяжущего

При использовании золы в качестве добавки к цементу наиболее объективной оценкой ее активности может служить прочность такого вяжущего. А косвенной оценкой – доля золы в составе смешанного вяжущего, при которой не происходит снижение прочности вяжущего ниже марки исходного вяжущего без добавки золы.

Анализ зависимостей, полученных при определении влияния доли компонентов зола/песок в смеси вяжущего вещества, показал, что в возрасте 3 и 7 суток максимальную прочность имеют образцы состава зола/песок = 25/75%, а к 28 суткам максимальную прочность набирают образцы состава зола/песок = 50/50%. При введении золы в количестве более 50% снижается прочность вяжущего (рис. 11). Минимальной водопотребностью обладает состав зола/песок = 0/100% и зола/песок = 25/75%, т.е. при минимальном содержании в смеси золы ( $НГ=32\%$ ). При процентном соотношении минеральных компонентов 50/50, 75/25 и 100/0 водопотребность резко увеличивается – до 38% (рис. 12).

Увеличение в смеси количества золы до 50% вызывает заметное ускорение схватывания вяжущего, при дальнейшем же росте расхода золы твердение замедляется.

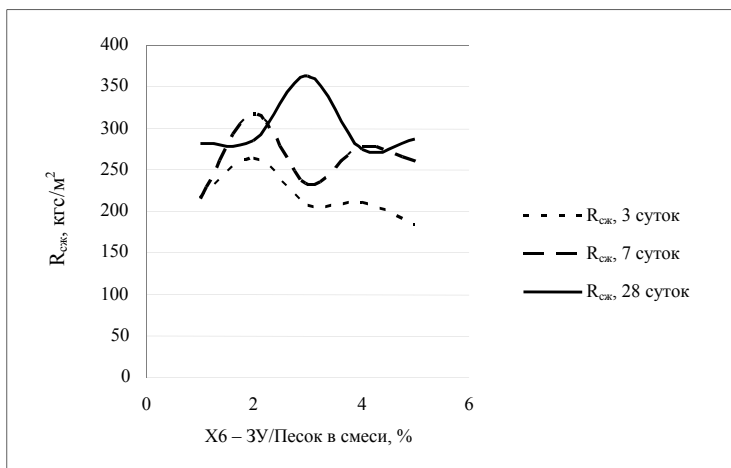
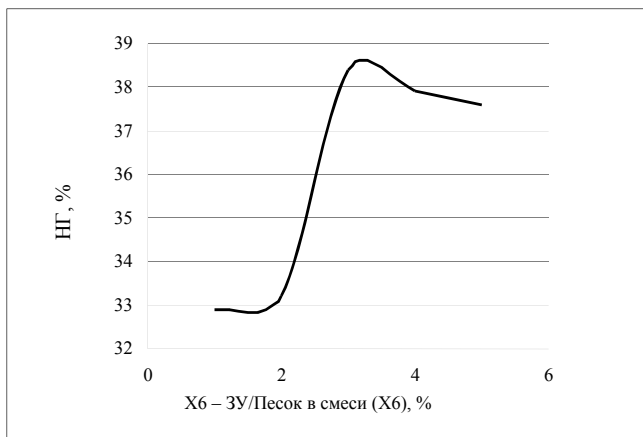


Рис. 11. Влияние соотношения золы и песка на прочность вяжущего при сжатии



**Рис. 12. Влияние соотношения золы и песка на водопотребность вяжущего**

## ВЫВОДЫ

1. Введение в цемент наполнителей в виде золы уноса и кварцевого песка приводит к снижению прочности вяжущего. Наибольшую прочность показал состав при замене цемента на золу и песок в количестве 35%.
2. Введение в состав смеси суперпластификатора в количестве 0,5% способствует повышению прочности вяжущего на 7,5%.
3. Максимальная прочность образцов отмечается при введении в смесь полуводного строительного гипса в количестве от 1,5 до 3%, что позволяет незначительно повысить прочность (на 3,5%) по сравнению с цементом без добавки гипса.
4. Добавка хлористого кальция в количестве 1,5% позволяет получить наибольшую прочность вяжущего.
5. Прочность вяжущего резко снижается при содержании в смеси едкого натра в количестве более 3%.
6. Высокой прочностью при сжатии обладают составы, содержащие минеральные наполнители – золу уноса и песок – в равных количествах – 50/50%.

На основании полученных результатов предварительно может быть рекомендован как близкий к оптимальному следующий состав комплексного вяжущего материала:

- зола уноса и песок, % от массы цемента – 35;
- соотношение золы уноса и песка, % – 50/50.
- суперпластификатор, % от массы смеси – 0,5;
- гипс, % от массы смеси – 1,5-3;

- хлористый кальций, % от массы смеси – 1,5;
- едкий натр, % от массы смеси – 1,5-3;

Для определения оптимального содержания компонентов вяжущего необходимы дополнительные исследования прочности золоцементного вяжущего в более позднем возрасте (60 и 90 суток), что может быть предметом дальнейших исследований.

## *ЛИТЕРАТУРА*

1. *Рациональное применение золы ТЭЦ: Результаты научно-практических исследований / Сост. Э.П. Гужулев, Ю.Т. Усманский. – Омск: Омский гос. ун-т, 1998. – 238 с.*
2. *Рапинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве / В.Б. Рапинов, Ф.М. Иванов. – М.: Издательство литературы по строительству, 1969. – 200 с.*
3. *Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – М.: Тех. проект, 1998. – 768 с.*
4. *Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 500 с.*
5. *Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы / Л.И. Касторных. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2005. – 221 с.*
6. *Рапинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон / В.Б. Рапинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.*
7. *Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.*
8. *Добавки в бетон: справ. пособие / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди и др. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.*
9. *Рыбьев И.А. Строительное материаловедение / И.А. Рыбьев М.: Высшая школа, 2002. – 701 с.*

## *L I T E R A T U R A*

1. *Racional'noe primenenie zoly TJeC: Rezul'taty nauchno-prakticheskikh issledovanij / Sost. Je.P. Guzhulev, Ju.T. Usmanskij. – Омск: Омский гос. ун-т, 1998. – 238 с.*
2. *Ratinov V.B., Ivanov F.M. Himija v stroitel'stve / V.B. Ratinov, F.M. Ivanov. – М.: Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu, 1969. – 200 с.*
3. *Batratkov V.G. Modificirovannye betony. Teorija i praktika / V.G. Batratkov. – М.: Teh. projekt, 1998. – 768 с.*

4. *Bazhenov Ju.M. Tehnologija betona / Ju.M. Bazhenov. – M.: Izd-vo ASV, 2003. – 500 s.*
5. *Kastornyh L.I. Dobavki v betony i stroitel'nye rastvory / L.I. Kastornyh. – Rostov-na-Donu: Feniks, 2005. – 221 s.*
6. *Ratinov V.B., Rozenberg T.I. Dobavki v beton / V.B. Ratinov, T.I. Rozenberg. – M.: Strojizdat, 1989. – 188 s.*
7. *Volzhenskij A.V. Mineral'nye vjazhushhie veshhestva (tehnologija i svojstva) / A.V. Volzhenskij, Ju.S. Burov, V.S. Kolokol'nikov. – M.: Strojizdat, 1979. – 476 s.*
8. *Dobavki v beton: sprav. posobie / V.S. Ramachandran, R.F. Fel'dman, M. Kolleparadi i dr. – M.: Strojizdat, 1988. – 575 s.*
9. *Ryb'ev I.A. Stroitel'noe materialovedenie / I.A. Ryb'ev M.: Vysshaja shkola, 2002. – 701 s.*

---

**RESEARCH RESULTS OF INFLUENCE OF MIXTURE  
COMPOSITION ON TECHNICAL PERFORMANCES  
OF CEMENTITIOUS BINDER USING FLY ASH**

*Engineer I.M. Karamyshev,  
Ph. D. (Tech.) E.A. Golubeva  
(Siberian State Automobile and  
Highway Academy)*

*Contact information: +7(904)589-10-35;  
elena.golybeva@inbox.ru*

*A range of directions of fly ash materials usage in different sectors of national economy has been developed at present time. One of the main directions in construction sector concerns the usage of fly ash as additive to concrete, additive to mortar instead of fine aggregates and a part of cement, additive to concrete instead of aggregate, as well as utilization in road sector. In some cases such technologies provide presence of fly ash in vitreous state that causes significant improvement of products quality in comparison with nature materials. The article deals with the issue of fly ash wastes usage as binder material when concretes and mortars producing.*

**Key words:** *flue ash, activity, strength, binder, cement, concrete.*

---

Рецензент: канд. хим. наук С.В. Гриневич (ФАУ «РОСДОРНИИ»).  
Статья поступила в редакцию: 14.10.2016 г.