

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКОЙ *STG-3*, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ОТХОДОВ И СТОКОВ ТОРФОПРЕДПРИЯТИЙ

Уласевич В.П., кандидат технических наук, профессор УО «Брестский государственный технический университет»

Уласевич З.Н., кандидат технических наук, доцент УО «Брестский государственный технический университет»

Якубовская О.А., аспирант, УО «Брестский государственный технический университет»

Добавка для бетонов *STG-3* ТУ РБ 0271613.379-2004 (опытная партия) [1] представляет собой раствор гуминовых веществ (хинных групп, фенольных гидроксиллов, карбоксильных групп) и их растворимых солей (гуматов и фульватов), полученных воздействием раствора щелочи *NaOH* и некоторых других веществ на суспензию торфяных гуминовых веществ (*STG*), являющуюся смесью торфяных отходов и стоков торфопредприятий. Добавка предназначена для введения в бетонную смесь с целью улучшения технологических свойств бетонной смеси и ускорения твердения бетона при изготовлении изделий и конструкций. По количеству входящих в добавку *STG-3* продуктов, она является однокомпонентной; по агрегатному состоянию – жидкая (Ж); по химической природе – органическая.

Таблица 1.1 – Показатели добавки *STG-3* ТУ РБ 0271613.379-2004

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Жидкость темно-коричневого цвета
Массовая доля сухих веществ, %	0,65,..., 1,12
Водородный показатель (pH)	8,5,..., 9,5
Плотность, г/см ³	1,00,..., 1,03
Цветность (развед. в сто раз), град	10290
Электропроводность, $\mu\text{S/cm}$	3280,..., 5230

Следует заметить, что разработка химической добавки для бетонов и разработка методики ее внедрения в технологию получения модифицированных бетонов заданных свойств – единый интегрированный процесс, требующий больших затрат времени как на теоретические, так и на экспериментальные исследования. Именно таким исследованиям и посвящена данная работа.

Возможность применения добавки *STG-3* в конструкционных бетонах должна быть обоснована широкомасштабными теоретическими и эксперимен-

тальными исследованиями, выполненными с целью определения и оценки основных свойств бетонов, модифицированных добавкой STG-3. Среди таких свойств первостепенное значение имеют:

- влияние добавки на технологические свойства бетонной смеси;
- определение расхода добавки в процентах к расходу цемента, обеспечивающего оптимальный прирост прочности, как на ранней стадии твердения бетона, так и в 28-ми дневном возрасте;
- исследование защитных свойств бетонов, модифицированных добавкой STG-3 в оптимальном количестве, по отношению к стальной арматуре;
- влияние добавки STG-3 на морозостойкость бетона, его водонепроницаемость и водопоглощение;
- физико-химические исследования процессов твердения цементных композиций, модифицированных химической добавкой STG-3.

Комплекс вышеперечисленных исследований предоставил пионерные данные для разработки рекомендаций на применение добавки STG-3 при изготовлении конструкционного бетона и железобетона.

Материалы, использованные в экспериментальных исследованиях. Для изготовления образцов-кубов применялись следующие материалы:

– портландцемент по ГОСТ 10178 ПЦ 500-Д0, ОАО «Красносельскстройматериалы», имеющий следующие характеристики:

Истинная плотность – 3.1 г/см³;

Насыпная плотность – 1.3 г/см³;

Средняя активность при пропаривании – 36.8 МПа;

Нормальная густота цементного теста – 24.91.

– песок по ГОСТ 8736 с модулем крупности 2.27, мытый – КПУП «Слонимский дробильно-сортировочный завод»;

– щебень по ГОСТ 8267 гранитный, наибольшей крупностью зерен до 20 мм, мытый – РУПП «ГРАНИТ» г.п. Микашевичи Брестской области;

– вода по СТБ 1114.

– добавка STG-3 ТУ РБ 02071613.379-2004: рН=9.44; Оптическая плотность – 0.6 %; Удельная плотность – 995 кг/м³; Масса сухих веществ – 5.6 г/л.

Добавка вводилась в бетонную смесь с водой затворения. Показатели свойств добавки STG-3 ТУ РБ 02071613.379-2004 соответствуют табл. 1.

Влияние добавки STG-3 на технологические свойства бетонной смеси.

Оценка этого влияния в первую очередь связана с влиянием добавки на изменение характеристик реологических свойств цементных композиций: изменение нормальной густоты цементного теста, определение сроков схватывания, а так же водопотребности бетонной смеси.

Определение *нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста* производилось в соответствие с ГОСТ 310.3-76 с помощью прибора Вика с иглой и пестиком. Результаты эксперимента показали, что добавка STG-3 не оказывает существенного влияния на значение нормальной густоты (см.

табл. 1). В то же время добавка *STG-3* несколько изменяет сроки схватывания бетонной смеси (см. табл. 2). Так, время начала схватывания цементного теста с добавкой *STG-3* увеличилось примерно на 10 минут, а конца схватывания – уменьшилось на 5÷10 минут.

Эти результаты можно объяснить стабилизирующим эффектом действия добавки благодаря поверхностно-активной составляющей, а также дальнейшей интенсификацией процесса схватывания благодаря ее ускоряющей составляющей – солям органических гуминовых веществ.

Таблица 1 – Нормальная густота цементного теста с добавкой *STG-3*

Добавка <i>STG-3</i> , % от массы цемента	Нормальная густота, % от массы цемента
0	27,25
0,005	27,25
0,0075	26,75
0,01	27,00
0,0125	27,25

Таблица 2 – Сроки схватывания цементного теста с добавкой *STG-3*

Добавка, %	Начало схватывания, ч. ^{мин.}	Конец схватывания, ч. ^{мин.}
0	3 ²⁵	4 ⁴⁰
0,0075	3 ³⁵	4 ³²
0,01	3 ³⁰	4 ³⁰

Удобоукладываемость бетонной смеси определялась согласно ГОСТ 10181.1-81 по осадке стандартного конуса.

Максимальный пластифицирующий эффект, увеличивающий подвижность бетонной смеси в 1.6÷1.7 раза, наблюдался при введении добавки *STG-3* в интервале 0.006–0.015 % от массы цемента, и зависел от расхода цемента. Изменение осадки конуса бетонной смеси в зависимости от количества вводимой добавки *STG-3* при расходе цемента 338 кг/м³ демонстрирует рисунок 1.

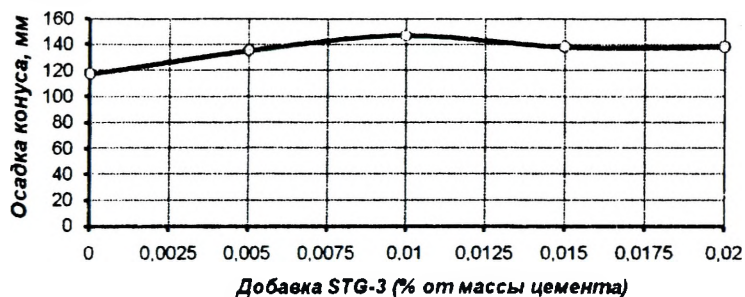


Рисунок 1 – Осадка конуса бетонной смеси в зависимости от количества вводимой добавки *STG-3* при расходе цемента 338 кг/м³

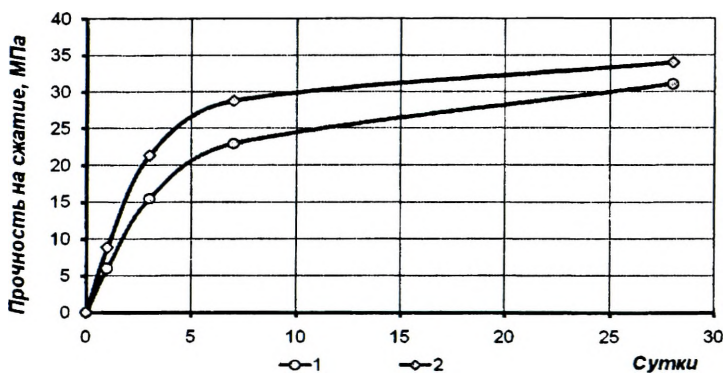
На рисунке 1 видно, что дальнейшее увеличение количества добавки *STG-3* не приводит к увеличению пластифицирующего эффекта.

Установлено, что эффект пластификации сильнее проявлялся в подвижных бетонных смесях. Бетонная смесь с добавкой обладает повышенной связностью и однородностью [2].

Процессы твердения цементного камня с добавкой *STG-3*. Прочность цементного камня на сжатие определялась согласно ГОСТ 310.4-81 на образцах-балочках из цементного раствора. Прочность цементного камня определялась для контрольных образцов (без добавки) и основных образцов (с добавкой). Добавка вводилась в цементно-песчаный раствор в оптимальной дозировке – 0.0075% от массы цемента в перерасчете на сухое вещество добавки. Образцы изготавливались и хранились согласно требованиям ГОСТ 310.4-81 и испытывались через 1, 3, 7 и 28 суток.

Таблица 2

Д, %	W/C	Распływ конуса, мм	Расход материалов				Прочность при сжатии, % от контрольной			
			Ц, г	П, г	В, мл	Д, мл	1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
0	0.48	111	500	1500	240	–	100	100	100	100
0.008	0.44	110	500	1500	213.3	6.7	146	138	126	109



1 – контрольные образцы; 2 – образцы с добавкой *STG-3*

Рисунок 1 – Влияние добавки *STG-3* на прочность цементного камня при расходе добавки 0.008% от массы цемента

Состав цементно-песчаного раствора и результаты исследований изложены в таблицах 2 и 3. Процесс твердения цементного камня демонстрирует рисунок 2.

Таблица 3

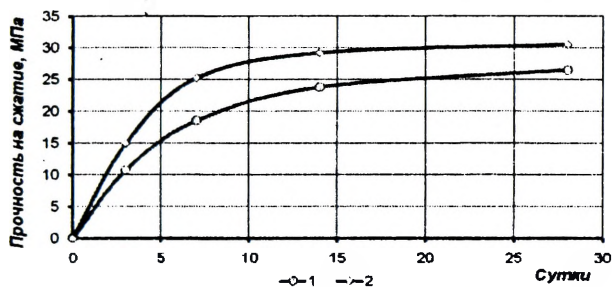
Расход материалов, кг		Образцы бетона	W/C	Прочность при сжатии, МПа			
Цемент	Ц:П			1 суток	3 суток	7 суток	28 суток
500	1:3	Контрольный	0,48	6,1	15,5	23,0	31,1
		С добавкой <i>STG-3</i> , 0.008%	0,44	8,9	21,4	28,8	34,0

Результаты эксперимента показывают, что прирост прочности цементного камня с добавкой *STG-3* составляет в 1 сутки – 46%, в 28 суток – 9%. Это указывает на то, что добавка *STG-3* благодаря комплексному характеру действия позволяет интенсифицировать твердение цементного камня на начальной стадии набора прочности. На поздних стадиях твердения процесс падения прочности цементного камня не наблюдался.

Влияние добавки *STG-3* на прочность бетона. Для выявления кинетики нарастания прочности бетона, модифицированного добавкой *STG-3* в оптимальной дозировке (0.008% от массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки) при расходе цемента 300 был выполнен эксперимент на образцах-кубах $100 \times 100 \times 100$ мм с равной подвижностью бетонной смеси. Прочность определяли на образцах с равной подвижностью бетонной смеси. Результаты эксперимента представлены в таблицах 4 и 5, а также на рисунке 2.

Таблица 4

Расход материалов, кг/м ³		Образцы бетона	W/C	Прочность при сжатии, МПа			
Цемент	Ц:П:Щ			3 суток	7 суток	14 суток	28 суток
300	1:2.68:4.02	Контрольный	0,576	10,9	18,5	23,8	26,5
		С <i>STG-3</i> , 0.008%	0,550	14,9	25,2	29,2	30,5



1 – контрольные образцы; 2 – образцы с добавкой *STG-3*

Рисунок 2 – Влияние добавки *STG-3* на прочность бетона, твердевшего в нормальных условиях (расход цемента – 300 кг/м³)

Также исследовалась кинетика нарастания прочности бетона при повышенном расходе цемента (338 и 478 кг/м^3) в нормальных условиях. Образцы готовились с добавкой и без добавки, твердели в нормальных условиях и испытывались через 3, 7, 14 и 28 суток. Образцы-кубы готовились с равной осадкой конуса, которую устанавливали экспериментально путем снятия воды, а так же на смесях с равным W/C. Основные результаты исследований изложены в [3]. Составы бетонных смесей с расходом цемента 338 кг/м^3 и некоторые результаты исследований изложены в таблице 56. Динамику нарастания прочности бетона с расходом демонстрирует рисунок 3.

Таблица 5 – Динамика роста прочности бетона с расходом цемента 338 кг/м^3

Д, %	W/C	ОК см	Состав бетона					Прочность при сжатии, % от контрольной			
			Ц, кг	П, кг	Щ, кг	В, л	Д, л	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.
0	0,590	12	338	720	1156	199,4	0	100	100	100	100
0,0075	0,542	12	338	720	1156	178,21	4,971	152	129	119	114
0,015	0,554	11	338	720	1156	177,11	9,941	142	123	116	113
0,025	0,572	11	338	720	1156	178,40	14,912	127	118	112	111
0,030	0,566	12	338	720	1156	171,41	19,882	122	115	109	108

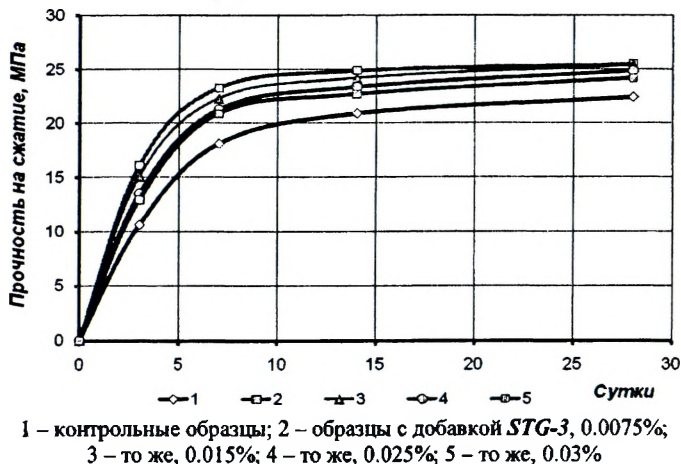


Рисунок 3 – Влияние добавки STG-3 на прочность бетона, твердевшего в естественных условиях при одинаковой подвижности бетонной смеси (расход цемента – 338 кг/м^3)

Динамика роста прочности бетона с добавкой STG-3 при практически равной осадке конуса, полученной путем уменьшения W/C и расходе цемента 478 кг/м^3 видна из данных, приведенных в таблице 6. Анализ данных результатов, приве-

денных в таблицах 4, 5, 6, а так же рисунок 3 указывают на то, что разработанная авторами добавка STG-3 ТУ ТУ РБ 0271613.379-2004 обладает устойчивыми свойствами ускорителя твердения бетона, твердеющего в нормальных условиях.

Таблица 6 – Динамика роста прочности бетона с расходом цемента 478 кг/м³

Д, %	W/C	ОК см	Состав бетона					Прочность при сжатии, % от контрольной			
			Ц, кг	П, кг	Щ, кг	В, л	Д, л	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.
0	0,410	9	478	516	1224	196	0	100	100	100	100
0,0075	0,406	9,5	478	516	1224	187,06	7,029	136	124	111	110
0,015	0,401	10	478	516	1224	177,64	14,059	140	123	112	109
0,025	0,397	11	478	516	1224	168,70	21,088	129	118	109	106
0,030	0,392	10	478	516	1224	159,28	28,118	136	120	110	107

Защитные свойства бетона с добавкой STG-3. Учитывая ускоряющий эффект действия добавки в бетоне, важно было оценить защитные свойства бетона, модифицированного добавкой STG-3, по отношению к стальной арматуре. Анализ результатов проведенных испытаний по определению защитных свойств бетонов, модифицированных добавкой STG-3, показывает, что при равных значениях водоцементных отношений введение добавки не ухудшает защитных свойств по отношению к стальной арматуре [3].

Выполненные пионерные экспериментальные исследования бетона, модифицированного добавкой STG-3, с целью определения его влияния на морозостойкость, водонепроницаемость и водопоглощение. Эксперименты показали увеличение морозостойкости бетона как минимум на одну марку, водопоглощение бетона составило 5.6%, водонепроницаемость бетона повысилась в сравнении с контрольными образцами на с W2 до W4 [3].

Результаты физико-химических исследований цементного камня. С целью исследования влияния добавки STG-3 на процессы гидратации и структурообразования цементного камня в лаборатории физической -химии силикатов УП «НИИСМ» были выполнены исследования по определению структуры цементных композиций, модифицированных добавкой STG-3 ТУ РБ 02071613.379-2004. Образцы отливали из цементного теста нормальной плотности в формы с размерами 20x20x20 мм. После схватывания цементного теста образцы доставали из форм и, после соответствующей маркировки, хранили в естественных условиях до соответствующих исследований. Исследования образцов составов №1 (контрольный) и №2 (с добавкой STG-3) проводились в возрасте 1, 3, 7, 14 и 28 суток. Физико-химические испытания образцов из цементного теста выполняли по двум методикам:

– методом дифференцированного термического анализа навески исходного материала 300 мг. на дериватографе Q-1500 (Венгрия) при скорости подъема температуры 10 град./мин. до температуры 900°C [4];

– методом качественного рентгеновского фазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения ДРОН-1 при медленном отфильтрованном излучении с угловой скоростью поворота счетчика 1 град./мин. [5].

Результаты термогравиметрического анализа контрольных образцов (состав № 1) приведены в таблице 7, а испытания образцов с добавкой STG-3 – в таблице 8.

Таблица 7 – Результаты термогравиметрического анализа контрольного цементного образца (состав № 1)

Время твердения, суток	Потери, %, в температурном интервале, °С						Расчетное кол-во, %	
	20-900	20-300	440-520		650-800		СаО, выделившегося при гидратации	В пересчете на Са(ОН) ₂
			%	В пересчете на Са(ОН) ₂	%	В пересчете на СаСО ₃		
1	15,97	10,79	1,62	6,66	1,17	1,49	7,46	9,85
3	15,62	10,36	2,33	9,58	0,40	0,51	7,73	10,21
7	15,58	9,87	2,32	9,54	0,49	0,62	7,83	10,35
14	15,43	9,42	1,92	7,89	3,20	2,71	9,23	12,03
28	15,09	8,36	2,20	9,00	2,88	2,57	9,37	12,30

Таблица 8 – Результаты термогравиметрического анализа цементного образца с добавкой STG-3 (состав № 2)

Время твердения, сут.	Потери, %, в температурном интервале, °С						Расчетное кол-во, %	
	20-900	20-300	440-520		650-800		СаО, выделившегося при гидратации	В пересчете на Са(ОН) ₂
			%	В пересчете на Са(ОН) ₂	%	В пересчете на СаСО ₃		
1	18,16	12,55	2,05	8,42	1,12	1,42	7,79	10,29
3	17,39	11,62	2,36	9,70	0,49	0,62	7,95	10,50
7	17,11	10,48	2,34	9,62	1,30	1,65	8,92	11,79
14	15,65	8,92	1,87	7,69	2,73	3,47	9,29	12,27
28	14,98	8,56	2,66	10,93	0,92	1,17	9,44	12,47

Потери массы, связанные с удалением кристаллизационной воды из гидроксида кальция, происходящие в интервале температур от 440 до 520°С, позволяют судить о процессах гидратации по времени. При расчете образовавшегося гидроксида кальция в процессе гидратации силикатов учитывалась его частичная кар-

бонизация. Количество образовавшегося гидроксида кальция выше у образцов с добавкой (№2) во все сроки твердения (таблицы 1 и 2). Поскольку время твердения соответствует некоторой степени гидратации, а, следовательно, объему содержания геля и количеству гидроксида кальция, образовавшихся при гидратации клинкерных минералов, то из приведенных данных можно утверждать о большей степени гидратации образца с добавкой *STG-3*. Это подтверждает результаты экспериментальных исследований, что добавка *STG-3* обладает способностью ускорителя твердения цементных композиций.

Результаты рентгенофазового анализа показали следующее:

а) В рентгеновском спектре цемента (рисунок 3.7) присутствуют сильные дифракционные отражения: алита (C_3S) ($d/n = 0,305; 0,297; 0,277; 0,261; 0,218; 0,176 \dots$ нм), белита ($\beta-C_2S$) ($d/n = 0,280; 0,278; 0,275; 0,261; 0,219 \dots$ нм), алумоферрита (C_4AF) ($d/n = 0,727; 0,264; 0,193 \dots$ нм), трехкальциевого алюмината (C_3A) ($d/n = 0,270$ нм), а также сульфатов кальция в виде дигидрата ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ($d/n = 0,779$ нм) и полугидрата ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) ($d/n = 0,602$ нм);

б) Гидратированное цементное тесто составов №1 и №2 представляют собой систему, образованную кристаллами гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) ($d/n = 0,497; 0,263; 0,193; 0,179 \dots$ нм), трисульфогидроалюмината кальция ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot nH_2O$) ($d/n = 0,976; 0,569; 0,388 \dots$ нм), частиц негидратированного цемента и основного «склеивающего» материала – тоберморитового геля. Его слабые размытые дифракционные отражения ($d/n = 0,307; 0,280; 0,180$ нм) накладываются на отражения алита. Все эти соединения, судя по данным рентгенофазового анализа, сохраняются до 28-суточного возраста;

в) Отмечены некоторые отличия в фазовом составе исследованных контрольных образцов (состав № 1) и с добавкой (состав № 2), которые к возрасту 14 суток увеличиваются. В образцах с добавкой (состав №2) прослеживается присутствие в рентгеновском спектре отражений, характерных для карбоалюмината кальция ($C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot nH_2O$) ($d/n = 0,760; 0,380$ нм). Все остальные фазы в двух составах одинаковы. Дифракционные отражения, характерные для этрингита, к 28-суточному возрасту на дифрактограммах у образцов составов №1 и №2 исчезают;

г) С возрастом интенсивность отражений клинкерных минералов уменьшается, отражения уширяются. Для образцов с добавкой (состав № 2) уменьшение количества негидратированных частиц идет быстрее (см. таблицу 9).

Таблица 9 – Степень гидратации C_3S в разные сроки твердения

Образец	Степень гидратации C_3S , %, в возрасте, сутки				
	1	3	7	14	28
№1 (контрольный)	39	46	50	52	57
№2 (с добавкой <i>STG-3</i>)	44	48	53	57	72

д) Установлено, что в процессе гидратации в порах между гелем и частицами клинкерных минералов растет гидроксид кальция частично захватывая слой геля, которым покрыты клинкерные минералы. Это ведет к образованию в

структуре цементного камня зон с разной пористостью и прочностью. В образцах с добавкой (состав № 2) структура цементного камня более однородна, что свидетельствует о более высокой ее прочности в сравнении со структурой контрольных образцов. Замечено, что образование разных по структуре зон с возрастом уменьшается, структура становится более однородной как в контрольных образцах, так и в образцах с добавкой, оставаясь более плотной и к возрасту 28 суток.

Краткие выводы

1 Результаты исследований позволяют утверждать, что по основному эффекту действия в бетоне, и критериям эффективности, нормируемым СТБ 1112-98, добавка *STG-3* соответствует нормируемому уровню, принятому для ускорителей твердения бетона. В качестве дополнительного показателя, следует указать на ее пластифицирующий эффект, соответствующий пластифицирующим добавкам IV группы, с увеличением прочности в возрасте 28 суток.

2 Исследования защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре показали, что арматура в конструкционном бетоне, модифицированном добавкой *STG-3*, находится в устойчивом пассивном состоянии.

3 Полученные данные позволяют предположить возможность повышения стойкости бетонов, модифицированных добавкой *STG-3*, в условиях капиллярного подсоса растворов солей и при действии агрессивных сред, что указывает на необходимость исследования в этой области.

4 Необходимо исследовать влияние добавки *STG-3* на бетоны, подверженные тепловлажностной обработке, а также возможность изменения режимов тепловлажностной обработки с целью экономии энергетических ресурсов.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Уласевич, В.П., Уласевич, З.Н. Добавка для бетонов *STG-3* (Опытная партия). Технические условия ТУ 02071613.379-2004. РУПП «Стройтехнорм» Министерства строительства и архитектуры РБ. – Брест, 2004. 8 с.;

2. Уласевич, В.П. Эффективность добавки *STG-3*, полученной на основе торфяных гуминовых веществ / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич [и др.] // В сб. «Вестник БрГТУ» серия «Строительство и архитектура». – 2004. – №1 (25). – С. 177-179.

3. Уласевич, В.П. Некоторые свойства конструкционных бетонов, модифицированных добавкой *STG-3* / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич [и др.] В сб. // Вестник БрГТУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2007. №1 (43). – С. 55–60.

4. Рамачандран, В.С. Применение дифференциального анализа в химии цементов. Перевод с англ. Под ред. д.хим.н., В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1977. – 407 с.

5. Гиллер, Я.И. Таблицы межплоскостных расстояний. В двух томах Том II (никелевый, медный, молибденовый и серебряный аноды). М.: Из-во «Недра», 1966. – 360 с.