

УДК 691.322:691.27:66.063.62(476)

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ СУСПЕНЗИИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

канд. техн. наук, доц. Н.Н. КАЛИНОВСКАЯ
(Белорусский национальный технический университет, Минск);
канд. техн. наук Д.С. КОТОВ; Е.В. ЩЕРБИЦКАЯ
(Институт БелНИИС, Минск)

Рассмотрено влияние химических добавок, микрокремнезема и суспензии микрокремнезема на физико-механические свойства затвердевшего бетона и подвижность бетонной смеси. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния содержания и вида различных пластификаторов, а также микрокремнезема на кинетику набора прочности на сжатие модифицированного бетона. Обоснована необходимость разработки отечественной суспензии микрокремнезема как наиболее технологичной формы его введения в бетонную смесь, позволяющей снизить себестоимость бетона в сравнении с импортными аналогами. Выполнены исследования по введению суспензии микрокремнезема на прочностные и технологические свойства бетона.

Ключевые слова: минеральные наполнители, микрокремнезем, суспензия микрокремнезема, фактор прочности, набор прочности, эффект пластификации.

Краткий обзор использования различного рода минеральных наполнителей при производстве бетона. Минеральные наполнители широко применяются производителями бетона во всем мире. Условно их можно разделить на *инертные* (доломит, гранитный отсев, молотый песок, известняк) и *активные* (микрокремнезем, зола уноса, молотый доменный шлак, метакралин, зола рисовой шелухи) наполнители природного и искусственного происхождения.

Традиционно минеральные наполнители используются для следующих целей: удешевления бетона за счет частичной замены цемента (обычно 30...80% от массы вяжущего в составе); изменения свойств бетона в нужном направлении (получение высокопрочных, коррозионностойких бетонов; уменьшение тепловыделения бетона в массивных конструкциях за счет замены части цемента на наполнитель и т.д.); применение техногенных минеральных наполнителей в бетоне позволяет утилизировать отходы металлургических и энергетических производств.

Краткая характеристика наиболее распространенных минеральных наполнителей приведена в таблице 1.

Таблица 1. – Характеристики наиболее распространенных активных наполнителей

Наполнитель	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{кг}$	Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Форма частиц	Дозировка, от массы цемента, %	Фактор прочности k
Микрокремнезем	> 90	> 20000	150...430	Сферическая	5...10	1,8...2
Зола уноса низкокальциевая (класс С)	> 85	250...400	540...860	Сферическая	15...40	0,8...1
Зола уноса высококальциевая (класс F)	> 55	300...400			15...25	0,5...0,7
Метакралин	> 90	> 18000	–	Пластинчатая	5...10	–
Доменный шлак	> 40	350...600	350...1000	Угловатая	30...65	0,9

Несмотря на подтвержденную во всем мире эффективность применения активных минеральных наполнителей, в Беларуси они применяются в незначительном количестве. Основная причина – нетехнологичность данного вида добавок, которые представляют собой пылящие, гигроскопичные, легко слеживающиеся, налипающие на технологическое оборудование и шнеки подачи цемента, склонные к комкованию материалы. Расход наполнителей может достигать в отдельных случаях до 200...250 кг на 1 м^3 бетона, поэтому для их хранения на бетонном заводе требуются дополнительные цементные силосы. Низкая насыпная плотность минеральных наполнителей (вплоть до $150 \text{ кг}/\text{м}^3$) увеличивает стоимость доставки: стандартная цистерна объемом 16 м^3 вмещает до 8...11 тонн уплотненного микрокремнезема (МКУ) и около 5...6 тонн неуплотненного МК.

Зачастую эффективность применения активных наполнителей оценивают с помощью фактора прочности k , характеризующего увеличение прочности бетона при замене некоторого количества цемента на такое же количество активного наполнителя [1]. Из таблицы 1 видно, что зола уноса и шлаки в зависимости от их вида и введенного количества могут способствовать удешевлению бетона практически без потери прочности (в зависимости от их типа, например, зола-унос класса С), в то время как микрокремнезем способствует значительному увеличению его прочности в пределах $k = 1,8...2,0$. Этим поло-

жительное влияние микрокремнезема на бетон не ограничивается. С начала 1980-х годов микрокремнезем служит неотъемлемым компонентом бетонов высокопрочных, коррозионостойких, морозостойких, а также бетонов с повышенными требованиями по высокообразованию.

Размер частиц микрокремнезема, в 100 раз меньших, чем цемент, в сочетании с высоким содержанием двуоксида кремния создает мощный пуццолановый эффект. При таком размере частиц 40 кг микрокремнезема, составляющие среднюю дозировку, будут иметь площадь поверхности около одного квадратного километра, вступающей в реакцию с гидроксидом кальция, высвобождаемого по мере гидратации цемента. Это означает, что микрокремнезем оказывает более ранний эффект, чем другие пуццолановые добавки. Наблюдается отчетливое изменение пористой структуры бетона с содержанием микрокремнезема в сторону уменьшения числа капиллярных пор и увеличения числа более мелких гелевых пор. По количеству содержания химически связанной воды и степени гидратации портландцемента добавка МК резко ускоряет процесс гидратации на ранней стадии твердения до 7 суток. При В/Ц = const цементный камень с МК в возрасте 7 суток эквивалентен степени гидратации цемента без добавки в возрасте 28 суток. В этом же соответствии изменяется прочность бетона в два раза как при нормально-влажностном твердении, так и при тепловлажностном с температурой 60 °С [2].

Повышение гидратации силиката кальция и снижение числа капиллярных пор обеспечивают две основные характеристики бетона с содержанием микрокремнезема – повышенную прочность и повышенную непроницаемость. Двойной эффект придает бетону большую устойчивость к физическим (истирание, эрозия и ударное разрушение) и химическим воздействиям (проникновение воды, сульфатов, хлоридов, органических веществ и кислот).

Опыт других стран, в частности Норвегии и Швеции, по исследованию бетонных конструкций в возрасте до 12 лет показал, что высококачественные бетоны с содержанием МК обладают не меньшей устойчивостью к карбонизации, чем бетоны такой же прочности на обычном портландцементе, и гораздо лучше предотвращают проникновение хлоридов из морской воды. Таким образом, можно констатировать, что при условии надлежащего выдерживания способность бетона с МК защищать стальную арматуру не будет существенно отличаться в сравнении с бетоном той же прочности на обычном портландцементе.

Предпосылки для разработки отечественной суспензии микрокремнезема. Работать с микрокремнеземом сложно, так как он представляет собой тонкодисперсный пылящий материал. Поэтому существует мировая практика ввода его в бетон в смеси с водой, т.е. в виде суспензии. Смесь воды и микрокремнезема неустойчива, склонна к быстрому оседанию, вследствие этого в нее вводят стабилизатор, который стабилизирует частички микрокремнезема в воде и препятствует загустеванию суспензии при хранении.

Значительное количество иностранных и русскоязычных публикаций содержат данные об использовании органических и неорганических кислот, спиртов в качестве стабилизаторов для суспензии микрокремнезема. Однако, как считает С.С. Каприелов и другие ученые, приготовленные указанными способами суспензии имеют недостатки: малые сроки хранения, пониженные значения pH и, как следствие, невозможность транспортировать кремнезем в металлической таре, запах аммиака в бетонной смеси, увеличение вязкости со временем и т.д. [3].

Таким образом теоретически существует много способов получения суспензии кремнезема, но в реальности как на белорусском, так и на российском рынке до недавнего времени присутствовали суспензии микрокремнезема ведущих европейских фирм, однако и они не нашли широкого применения из-за чрезмерно высокой цены – около 800 евро за тонну 40%-ной суспензии микрокремнезема.

В 2015 году белорусские специалисты разработали и предложили на рынке суспензию микрокремнезема под торговым названием «Полипласт МК», выпускаемую по ТУ ВУ 190679156.005-2015 ООО «ПолипластХИМ». Продукт в несколько раз дешевле, чем европейские аналоги, представляет собой устойчивую (в течение не менее 3-х месяцев) суспензию аморфного микрокремнезема (рисунок 1).

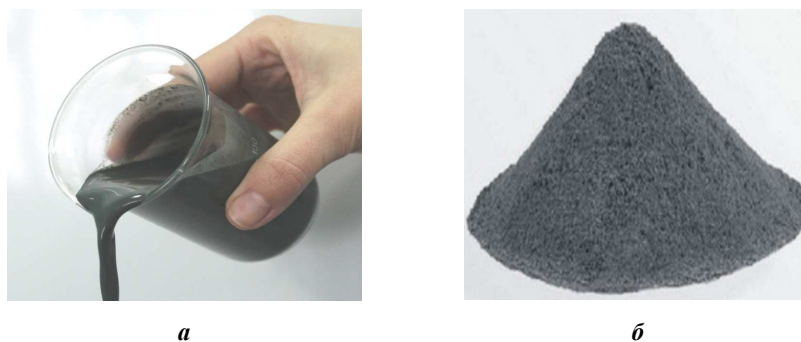


Рисунок 1. – Общий вид суспензии микрокремнезема (а) порошкообразное состояние (б)

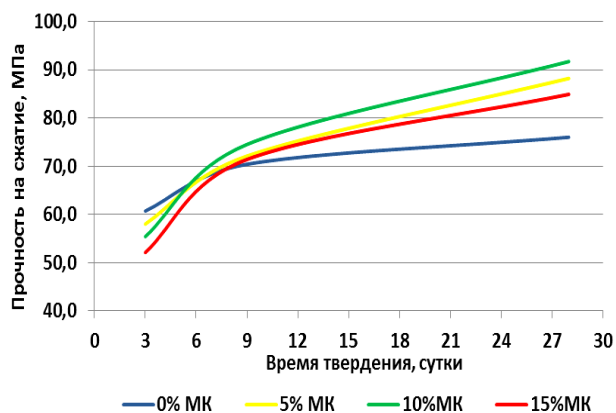
Согласно полученным данным, наиболее предпочтительной концентрацией суспензии микрокремнезема является концентрация 40 и 50%. Характеристики суспензии приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Характеристики суспензии микрокремнезема «Полипласт МК»

Показатель	ТНПА на метод испытаний	Фактически полученное значение
Внешний вид добавки	СТБ 1112-98 п. 9.2	Однородная жидкость темно-серого цвета
Массовая доля сухого вещества, %	СТБ 1112-98 п. 9.3	50
Плотность суспензии, кг/м ³	СТБ 1112-98 п. 9.4	1400
Водородный показатель (рН) раствора 5%-ной концентрации	СТБ 1112-98 п. 9.5	9,0
Содержание ионов хлора	СТБ 1112-98 п. 9.7	менее 0,1
Индекс активности (увеличение прочности цементно-песчаного раствора в возрасте 28 суток), %	СТБ EN 13263-1-2012	117

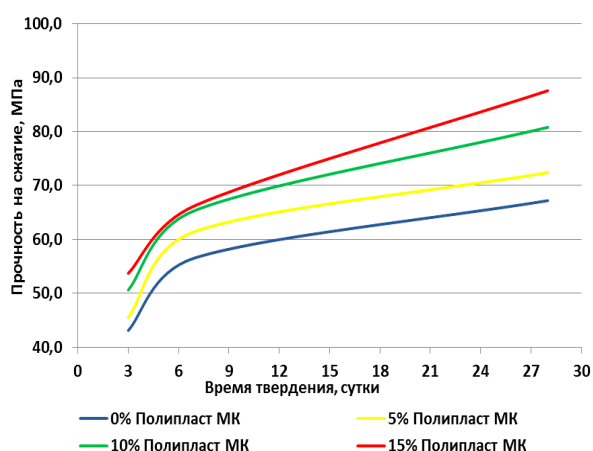
Влияние суспензии микрокремнезема «Полипласт МК» на физико-механические свойства конструкционного и дорожного бетона. Как уже отмечалось выше, влияние микрокремнезема на свойства бетонной смеси и бетона исследовалось научным сообществом как минимум последние 30 лет. В данной работе приводятся лишь результаты базовых испытаний бетонной смеси и бетона с суспензией микрокремнезема. Полипласт МК может вводиться по 2 схемам: дополнительно к цементу в качестве замены части цемента. На рисунках 2 и 3 показано изменение прочности бетона при введении суспензии МК.

При проведении испытаний не ставилась задача получения высокопрочных бетонов, поэтому изготавливались бетоны традиционных составов с применением рядовых материалов. Во всех экспериментах использовались: цемент ПЦ 500ДОН ОАО «Белорусский цементный завод»; минералогический состав C_3S 60,81%, C_2S 17,19%, C_3A ,87%, C_4AF 11,22% (данные производителя), предел прочности в возрасте 28 суток 50,6 МПа, $K_{ит} = 27\%$; песок 1 класса, $M_k = 2,3$ ОАО «Нерудпром» к/р «Крапужино»; щебень гранитный 5...20 IV группы производства РУПП «Гранит» (Беларусь, г. Микашевичи); поликарбоксилатный суперпластификатор «Реламикс ПК» производства ОАО «ПолипластХИМ» ТУ ВУ 190679156.002-2013.



Цемент 450 кг, песок/щебень = 0,9 (по массе), В/Вяз = 0,3, расход добавки Реламикс ПК подбирался для достижения удобоукладываемости бетонной смеси, соответствующей РК = 50...55 см

Рисунок 2. – Влияние Полипласт МК на прочность бетона при введении Полипласт МК (МК вводился дополнительно к цементу)

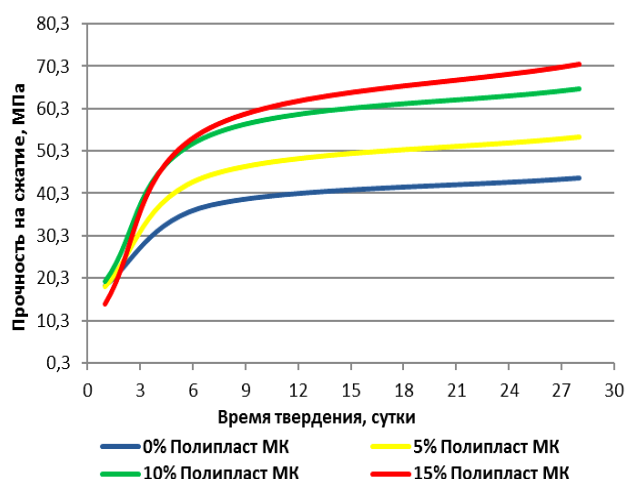


Цемент 450 кг, песок/щебень = 0,9 (по массе), В/Вяз = 0,3, расход добавки Реламикс ПК подбирался для достижения удобоукладываемости бетонной смеси, соответствующей РК = 50...55 см

Рисунок 3. – Влияние Полипласт МК на прочность бетона при введении Полипласт МК в качестве замены части цемента

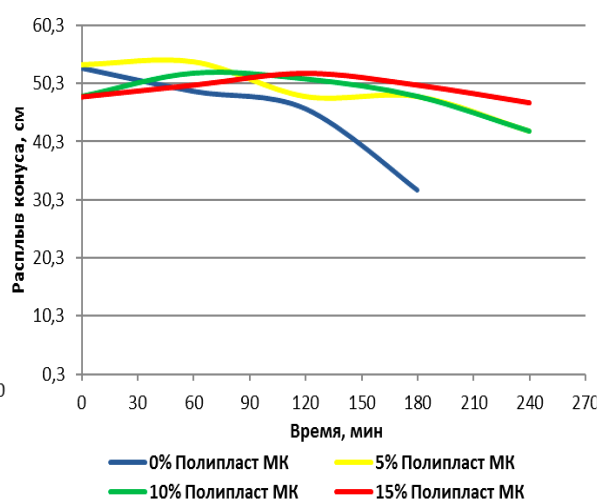
Как показали полученные результаты, прирост прочности для Полипласт МК значителен и составляет до 30%. Однако при расчете экономической эффективности применения микрокремнезема, в том числе в виде суспензии, следует учитывать повышенную дозировку пластификаторов, обусловленную высокой удельной поверхностью микрокремнезема.

Влияние Полипласт МК на технологические и физико-механические свойства дорожной бетонной смеси и бетона показано на рисунках 4 и 5. Испытания проводились на дорожном бетоне с нормируемым уровнем содержания вовлеченного воздуха в пределах 5...7%. В качестве воздухововлекающей использовалась добавка Полипласт Вибро ТУ ВУ 190679156.001-2010.



Цемент 450 кг, песок/щебень = 0,9 (по массе), В/Вяз = 0,3, расход добавки Реламикс ПК подбирался для достижения одинаковой удобоукладываемости бетонной смеси. Содержание воздуха в бетонной смеси 5...7%

Рисунок 4. – Влияние Полипласт МК на прочность бетона:
МК вводился дополнительно к цементу



Цемент 450 кг, песок/щебень = 0,9 (по массе), В/Вяз = 0,3, расход добавки Реламикс ПК подбирался для достижения одинаковой удобоукладываемости бетонной смеси. Содержание воздуха в бетонной смеси 5...7%

Рисунок 5. – Влияние Полипласт МК на сохраняемость бетонной смеси:
МК вводился дополнительно к цементу

Как видно из графиков, введение микрокремнезема в бетон с воздухововлекающими добавками значительно повышает набор прочности как в ранние сроки твердения, так и в возрасте 28 суток. В частности, при введении 15% суспензии проектная прочность возросла практически в 2 раза, в этом же случае бетонная смесь показала и менее выраженную потерю подвижности в сравнении с бездобавочным вариантом.

Выбор пластифицирующей добавки при работе с микрокремнеземом. Проектирование составов бетона с микрокремнеземом имеет свои характерные особенности, связанные с выбором типа и дозировки пластификатора. Введение микрокремнезема в бетон значительно повышает вязкость бетонной смеси и, следовательно, требуется введение дополнительных дозировок суперпластификатора.

Однако было бы ошибочным рассматривать микрокремнезем как инертный наполнитель, чья повышенное потребление пластификатора связано только с развитой удельной поверхностью. Установлено [4], что лишь определенные типы пластификаторов являются эффективными разжижителями для микрокремнезема. Данный эффект продемонстрирован на рисунке 5.

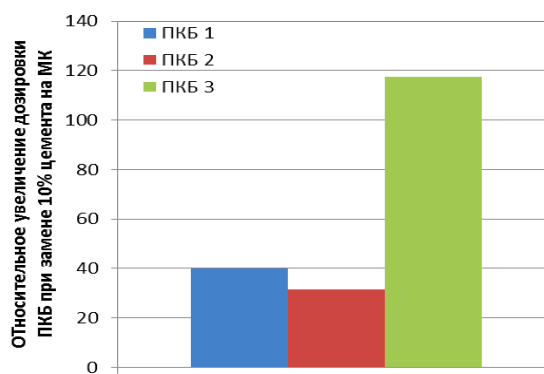
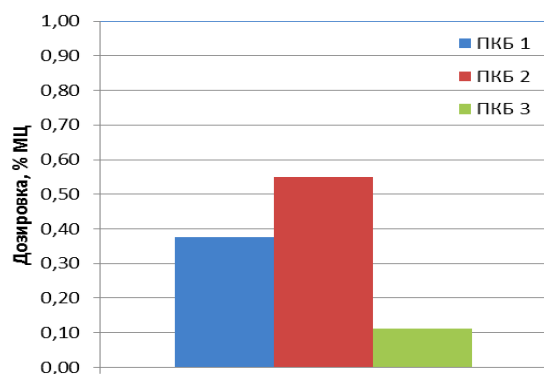


Рисунок 6. – Дозировка поликарбоксилатного пластификатора, требуемая для достижения равного расплава конуса на цементном тесте и на смеси цемента и микрокремнезема

На рисунке 6 показаны дозировки различных коммерчески доступных поликарбоксилатных пластификаторов для разжижения микрокремнезема и цемента. В испытании применялся цемент ПЦ 500ДОН ОАО «Белорусский цементный завод» и микрокремнезем уплотненный МКУ-85 производства.

Поликарбоксилатные основы (ПКБ 1, 2, 3) широко распространены на рынке продаж. Приготовление цементного теста производилось в следующем порядке: вода с добавками перемешивались в течение 5 с,

затем цемент либо смесь цемента и микрокремнезема. Дозировка пластификатора подбиралась для достижения расплыва конуса по ГОСТ 310.4, равного 21...22 см.

Таким образом, эффективные разжижители для цемента не являются таковыми для микрокремнезема и наоборот. Смешанные вяжущие требуют смешанных суперпластификаторов. И если для бетонов прочностью до 70...80 МПа еще обосновано применение традиционных монокомпонентных поликарбоксилатных пластификаторов, в которых в качестве мономеров основной цепи используются (мет) акриловая кислота, то при изготовлении бетонов большей прочности наилучшим выбором будет смесь различных типов поликарбоксилатов. Это позволит минимизировать дозировку суперпластификатора и исключить побочные эффекты от действия пластификатора, такие как повышенное воздухововлечение при увеличении дозировок выше оптимальных, замедление набора прочности, а также уменьшить стоимость бетона.

Среди практического опыта применения суспензии микрокремнезема Полипласт ПК можно отметить производство самоуплотняющегося бетона при возведении фундамента турбоагрегата Белорусской АЭС, а также монолитной плиты постамента «Коксовые барабаны» на объекте «Строительство установки замедленного коксования нефтяных остатков».

Заключение. Представлены результаты обобщения различных данных по применению минеральных наполнителей и пластифицирующих добавок, позволяющие сделать вывод о перспективности их использования и конкурентоспособности.

Обоснована наибольшая эффективность применения микрокремнезема как минерального наполнителя, повышающего практически все физико-механические свойства бетона.

Представлены данные по разработке суспензии микрокремнезема отечественного производства, позволившей устранить проблему дозирования сухих компонентов, комкования, налипания на технологическое оборудование, а также снизить итоговую стоимость бетона в сравнении с суспензиями иностранного производства.

Результаты исследований прочности на сжатие бетона 1...28 суток, модифицированного химическим пластификатором и суспензией микрокремнезема, показали значительный прирост (до 2-х раз) в сравнении с бездобавочным составом.

Данные исследования воздействия суспензии на сохранение подвижности бетонной смеси также показали ее благоприятное влияние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Храпко, М. Химические добавки в современных бетонных технологиях. Минеральные добавки в современных бетонных технологиях / М. Храпко // Материалы конференции ICCX 2014 года.
2. Холин, С. Применение микрокремнезема на бетонных производствах [Электронный ресурс] / С. Холин. – Режим доступа: <http://library.stroit.ru/articles/kremzem/index.html>.
3. Каприелов, С.С. Новый метод производства текучих концентрированных суспензий из микрокремнезема [Электронный ресурс] / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд ; НИИЖБ. – Режим доступа: http://www.masterbeton-mb.ru/science/#scientific_publications.
4. Plank, J. Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compability with Silica Fume / J. Plank // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2009. – № 7.

Поступила 11.06.2018

APPLICATION OF MICROSILICA SUSPENSION IN BELARUS

N. KALINOUSKAYA, D. KOTOV, A. SHCHARBITSKAYA

The influence of chemical admixtures, silica fume and silica fume suspension on properties of fresh and hard concrete is investigated in this work. Effects of different dosages and different types (superplasticizer and air entraining) of chemical admixtures and silica fume on workability, the loss of workability and compressive strength were investigated. It is shown that effective plasticizers for cement are not such for silica fume and vice versa. The necessity of the development of silica fume suspension in the Republic of Belarus is shown, as the most convenient to use form, which allows to reduce the cost of concrete in comparison with import analogues.

Keywords: mineral fillers, silica fume, silica fume suspension, compressive strength, plasticization.