

Влияние суперпластификаторов на свойства шлакощелочного вяжущего

И.И. Романенко, И.Н. Петровнина

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза

Аннотация. Бетоны на основе молотых доменных граншлаков обладают высокими механическими характеристиками активированных щелочными растворами. Однако они обладают существенными недостатками, такими, как быстрое схватывание и плохая удобоукладываемость в формы при бетонировании. Выявлено влияние различных суперпластификаторов на свойства паст приготовленных на основе молотого доменного граншлака активированных щелочными растворами. В качестве щелочного активатора твердения шлака использовали водный раствор силиката натрия и гидроксида натрия. Изучали влияние дозировки суперпластификатора на время схватывания, растекаемость и изменения прочности на сжатие шлакощелочных растворов. Установлено, что такие свойства свежего приготовленной пасты как время начала и конца схватывания увеличиваются при увеличении раствора шлакового отношения, а также при введении суперпластификатора. Было выявлено, что суперпластификаторы на основе нафталинсульфокислоты и поликарбоксилатного эфира эффективно влияют как на сроки схватывания, на удобоукладываемость так и на прочность композиций на основе шлакощелочного вяжущего.

Ключевые слова: отходы металлургического производства, граншлак, активатор твердения, вяжущее, суперпластификатор, сроки схватывания, распыл, прочность.

Цель исследования – изучение влияния различных видов суперпластификаторов и их дозировки на свойства шлакощелочного вяжущего (ШЩВ). В мировой практике широко используются «зеленые технологии» на основе вторичных продуктов металлургической промышленности при производстве строительных материалов. К ним относятся шлакощелочные вяжущие и шлакощелочные бетоны (ШЩБ) на их основе. Однако эти вяжущие и бетоны характеризуются быстрым схватыванием и затрудненным процессом бетонирования [1-3].

Появилось в научном мире исследования направленные на защиту окружающей среды и рациональное применение инновационных материалов в строительстве, которое получило название валоризация промышленных отходов.

Гранулированный доменный шлак — побочный продукт от производства чугуна в доменных печах, получаемый путем быстрого охлаждения [2, 4, 5]. Было проведено множество исследовательских работ по валоризации различных отходов металлургического производства в области широкого применения при производстве гидравлического вяжущего [6-8] однако не было получено веществ и технологий, позволяющих целенаправленно регулировать сроки схватывания ШЩВ и одновременно пластифицировать ШЩБ [9-11].

Изучено влияние суперпластификатора на удобоукладываемость и прочностные характеристики ШЩВ на основе молотого доменного шлака и обнаружено, что добавление нафталинформальдегида увеличивает удобоукладываемость и в тоже время вызывает повышенную усадку. При этом происходит существенное снижение прочностных показателей на сжатие [3, 12].

Исследовано влияние суперпластификаторов последнего поколения, таких как виниловый сополимер и полиакрилатный сополимер, на удобоукладываемость и прочность паст на основе ШЩВ [3, 5, 10]. Установлено, что эффективность обоих суперпластификаторов на удобоукладываемость пасты на ШЩВ низкая.

Материалы и методики исследований

В качестве исходного компонента ШЩВ применяли молотый граншлак (фракция 0-10 мм) ООО «Северсталь» с удельной поверхностью $S_{уд} = 4120$ см²/г, водный раствор NaOH сухой остаток (30 г/100 мл), силикат натрия (жидкое стекло $\delta = 1,15$ г/см³) с массовым соотношением SiO₂ к Na₂O как 2,5. Граншлак подвергали помолу в промышленной ударно-отражательной мельнице после сушки до влажности 3%. Вода затворения смеси – питьевая. В качестве суперпластификаторов (СП) применяли: СП на основе

поликарбоксилатного эфира (ПКЭ), лигносульфоната технического (ЛСТ) и нафталисульфокислоты (С-3).

В исследовании использовался щелочной раствор активатора с раствором шлаковым отношением (Р/Ш) 0,4, 0, 5 и 0,6. Дозировка суперпластификаторов варьировалась в пределах: 0%, 1%, 2% и 3% от массы шлака. Активатор твердения шлака готовили путем смешивания силиката натрия (Na_2SiO_3) и гидроксида натрия (7,5М NaOH) в соотношении 2,5 по массе. Нужное количество силиката натрия смешивали с заданным количеством гидроксида натрия, раствор перемешивается в течение 3-5 минут и выдерживается до испытаний в закрытом сосуде 30 часов. Перед приготовлением пасты в щелочной активатор вводится СП перемешивается и при необходимости вводится дополнительная вода, смесь перемешивают и толь потом вводят в молотый шлак.

Первоначальное исследование проводилось с пастой, а затем было распространено на раствор. Песчаный раствор был приготовлен с соотношением вяжущего к заполнителю 1:1,5 для имитации доли раствора в бетоне средней прочности. В качестве песка применяли речной кварцевый песок с модулем крупности $M_{кр}=1,8$.

Пасту готовили в ручном смесителе в следующей последовательности:

- смешивали молотый граншлак с щелочным активатором. Начальное и конечное время схватывания пасты определяли с помощью прибора Вика. Метод основан на времени проникновения иглы Вика в свежеприготовленную пасту. Время, необходимое для проникновения на глубину $5 \pm 0,5$ мм от дна формы, принималось за начальное время схватывания, а время, когда игла не входила в смесь менее $5 \pm 0,5$ мм, регистрировалось как конечное время схватывания пасты. Оценка расплыва пасты фиксировалось при помощи мини вискозиметра-трубки.

При приготовлении шлакощелочного раствора (ШЩР) шлак смешивали с песком в сухом состоянии, затем вводился щелочной активатор твердения и смесь перемешивалась в течение двух минут в лабораторном смесителе до однородности, а затем формовали кубики размером 50×50×50 мм. Образцы выдерживали сутки в формах металлических при температуре воздуха $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ и влажности $90 \pm 2\%$. После распалубки кубики хранили при температуре воздуха в помещении лаборатории $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ упакованные в полиэтиленовые мешки, затем по программе испытаний отбирались образцы и испытывались на прочность на гидравлическом прессе в определенные временные интервалы. По три кубика были испытывались на прочность при сжатии в возрасте 3, 7 и 28 дней.

Химический состав шлака представлен в таблице № 1.

Таблица № 1

Химический состав исследуемых материалов

шлак	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	S	M ₀
Северсталь	35,2	3,5	36,1	11,6	0,59	0,72	0,64	0,84

Методы испытаний на мини вискозиметре-трубке шлакощелочных паст.

Прибор в виде трубки из нержавеющей стали (диаметр 19 мм и высота 59 мм) размещался над центром стеклянной пластины. Свежеприготовленную пасту заливали в цилиндр. После вертикального подъема формы измеряли два перпендикулярных диаметра растекающейся пасты, а затем среднее значение принималось за конечный диаметр растекания. Рассчитывался процент растекания по уравнению:

$$\text{ПР} = \frac{\Phi_{\text{р}} - \text{Н}_{\text{р}}}{\text{Н}_{\text{р}}} \times 100\%$$

где: ПР–процент растекания пасты, %;

Фр – финальное значение растекание пасты (конечный диаметр), мм;

Нр – начальное значение растекания пасты (контрольное значение), мм.

Результаты испытания пасты на растекаемость представлены в таблице

2.

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что с увеличением соотношения Р/Ш и дозировки СП наблюдается значительное увеличение текучести пасты независимо от его типа.

Таблица 2

№ пп	Суперпластификатор	Дозировка, %	Растворо шлаковое отношение (Р/Ш)		
			0,4	0,5	0,6
1	– (контрольный состав)	0	0	83,1	108,5
2	ПКЭ	1	32,1	134,8	215,3
3		2	68,7	174,5	227,4
4		3	125,2	203,1	278,9
5	ЛСТ	1	15,2	26,8	40,1
6		2	28,5	48,4	65,5
7		3	57,9	91,3	115,9
8	С-3	1	31,0	135,1	200,7
9		2	55,6	135,6	232,4
10		3	94,3	200,8	265,5

Это объясняется увеличением Р/Ш отношения, а также дозировкой СП. Содержание воды в смеси увеличивается, что и приводит к увеличению текучести пасты. Наибольший процент растекания был получен для пасты ПКЭ при Р/Ш= 0,6 (278,9%) при дозировке СП 3% от массы шлака. При дозировке СП 1% от массы шлака расплывы паст с ПКЭ и С-3 были примерно сопоставимы при всех значениях Р/Ш отношения. В случае введения СП ПКЭ в пасту в количестве 2% и 3%, значения расплывов выше чем с СП С-3. При увеличении содержания СП в пасте с 2% до 3% наблюдалось значительное увеличение растекания независимо от типа

химической добавки. ЛСТ по отношению к другим видам СП хуже проявляет разжижающие свойства на шлакощелочную композицию, но все же значения рапльвов выше чем у контрольного состава без СП. Поэтому в дальнейших исследованиях опирались на СП только на основе ПКЭ и С-3.

Также сделан вывод, что паста, приготовленная с соотношением Р/Ш= 0,4, даже с СП в различных дозировках до 3%, не смогла улучшить растекаемость. Основываясь на результатах испытаний пасты, можно сделать вывод, что добавки ПКЭ и С-3 оказались эффективными в повышении растекаемости пасты и удобоукладываемости.

Результаты проверки сроков схватывания на приборе Вика представлены в таблице 3.

Таблица 3

Дозировка СП, %	Р/Ш	ПКЭ		С-3	
		начало схватывания, мин	конец схватывания, мин	начало схватывания, мин	конец схватывания, мин
1,0	0,4	30	40	34	40
	0,5	36	49	45	58
	0,6	41	63	56	69
2,0	0,4	33	42	37	49
	0,5	39	53	47	62
	0,6	44	67	59	75
3,0	0,4	36	43	36	47
	0,5	43	54	50	65
	0,6	47	69	61	88

Из анализа результатов испытаний (таблице 2) видно, что шлаковая паста, с щелочным активатором твердения, подвергается быстрому схватыванию. Время начального схватывания пасты варьировалось от 30 до

61 минут, тогда как конечное время схватывания варьировалось от 40 до 88 минут. При одинаковой дозировке СП как начальное, так и конечное время схватывания увеличивалось с увеличением соотношения Р/Ш отношения. С увеличением дозировки СП время схватывания увеличивалось незначительно. Сравнивая типы СП, можно сделать вывод, что использование С-3 было эффективно для замедления времени схватывания по сравнению с СП ПКЭ. Этот эффект более выражен при более высоких дозировках СП и более высоких значениях Р/Ш. Несмотря на то, что добавка С-3 более эффективна для замедления сроков схватывания, существенного увеличения сроков схватывания с увеличением дозировки СП не наблюдается.

Результаты испытаний кубиков из ШЩР представлены в таблице 4.

Таблица 4

№ пп	Р/Ш	Тип СП	Дозировка СП, %	Прочность на сжатие, МПа в возрасте, сут.		
				3	7	28
1	0,5	ПКЭ	2	56,0	60,4	69,8
2	0,5	С-3	2	46,9	53,7	65,5
3	0,5	ПКЭ	3	32,5	47,2	52,6
4	0,5	С-3	3	33,4	45,8	50,1
5	0,6	ПКЭ	3	19,9	30,6	32,1
6	0,6	С-3	3	17,6	41,1	43,0

Прочность на сжатие ШЩР, отвержденного на воздухе, была испытана на 3-й, 7-й и 28-й день после формовки (таблица 4). Результаты испытаний показывают, что прочность на сжатие снижается с увеличением Р/Ш отношения, а также с увеличением дозировки СП. Среди исследованных переменных максимальная прочность раствора на основе щелочного шлака 1:1,5 была получена для смеси с соотношением Р/Ш = 0,5 при содержании СП 2% ПКЭ от массы шлака.

Видно, что добавление ПКЭ замедляет набор прочности на ранней стадии (3 дня) по сравнению с прочностью на 7 и 28 дней, что аналогично традиционным цементобетонным системам. Также можно отметить, что использование добавки С-3 обеспечивает лучшую или сопоставимую прочность с ПКЭ при сопоставимых дозировках СП и соотношении Р/Ш. Хотя ПКЭ показал несколько лучшие результаты по свойствам в свежем состоянии, общие характеристики С-3 оказались лучше с точки зрения прочности. Также предполагается, что использование более высокого соотношения Р/Ш=0,6 при более высоких дозировках СП привело к значительному снижению прочности на сжатие, хотя удобоукладываемость оказалась хорошей. На основании результатов испытаний можно сделать вывод о необходимости проведения дополнительных исследований при более низких соотношениях Р/Ш и более высоких дозировках СП (4% и более) для получения ШЩР раствора с хорошей удобоукладываемостью и без существенного ущерба для прочности на сжатие.

Выводы

1. Удобоукладываемость и время схватывания ШЩП можно улучшить, увеличив Р/Ш отношение (или содержание щелочного раствора).
 2. Смеси с Р/Ш=0,4 обладают низкой удобоукладываемостью и, следовательно, их сложно применять на практике.
 3. Суперпластификаторы ПКЭ и С-3 оказались эффективными для увеличения текучести пасты, измеренной с помощью теста на мини вискозиметре -трубки.
 4. С-3 более эффективен в замедлении времени схватывания, чем СП ПКЭ.
 5. Результаты, полученные в ходе исследования пасты, привели к выводу, что ШЩП с СП ЛСТ обладала низкой удобоукладываемостью и, следовательно, не рассматривалась для дальнейших исследований.
-

6. Было установлено, что влияние Р/Ш на прочность более выражено по сравнению с дозировкой суперпластификатора. Максимальная прочность наблюдалась у ШЩР с соотношением Р/Ш=0,5 и дозировкой ПКЭ 2% от массы шлака.

7. Использование добавки С-3 обеспечивает лучшую или сопоставимую прочность по сравнению с ПКЭ при сопоставимых дозировках СП и соотношениях Р/Ш. Хотя ПКЭ дал несколько лучшие результаты по свойствам на начальном этапе, общие характеристики С-3 оказались лучше с точки зрения прочности.

Литература

1. Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.B. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. Cement and Concrete Research. 2000. №30 (9). Pp. 1367-1374.

2. Nematollahi B., Sanjayan J. Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. Materials and Design. 2014. №57. Pp. 667-672.

3. Puertas F., Palomo A., Fernandez J.A., Izquierdo J.D., Granizo M.L. Effect of superplasticisers on the behavior and properties of alkaline cements. Advances in Cement Research. 2003. №15. Pp. 23-28.

4. Шляхова Е.А., Акопян А.Ф., Акопян В.Ф. Применение метода рентгенофазового анализа для изучения свойств модифицированного шлакощелочного вяжущего. Инженерный вестник Дона. 2012. №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395.

5. Yadav T., Singh J., Panchal S., Khan M., Pal Sh. Analysis of Effect of Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) on the Mechanical Properties of Concrete using Destructive and Non-destructive Tests. J. Mech. cont. & Math. Sci. 2019. V. 14. №1. Pp. 78-90.

6. Романенко И.И., Романенко М.И., Петровнина И.Н., Фадин А.И., Горохова А.А. Пробуждение гидравлической активности граншлаков химическими веществами. Инженерный вестник Дона. 2020. №11. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n11y2020/6677.

7. Ashish K.P., Pandey V., Krishna M., Singh J.P. Soil Stabilisation Using Ground Granulated Blast Furnace Slag. Int. Journal of Engineering Research and Applications. 2014. V. 4. №5. Pp.164-171.

8. Jiapei D., Yuhuan B., Shenglai G., Leiju T., Zhonghou S. Effects of epoxy resin on ground-granulated blast furnace slag stabilized marine sediments. RSC Adv. 2017. №7. 36460. DOI: 10.1039/c7ra06460h.

9. Mohd A.R., Farhat H., Lohani T.K. An experiment on stabilization of soil by using waste product like fly ash, GGBS and CCR. International Journal for Technological Research in Engineering. 2019. V. 6. № 7. URL: journals.indexcopernicus.com/search/article?articleId=3438186

10. Романенко И.И. Модифицированные шлакощелочные бетоны с добавками побочных продуктов биосинтеза. Дис. ... канд. техн. наук. 05.23.05. Саратов. 1993. 145 с.

11. Рахимова Н.Р. Шлакощелочные вяжущие и бетоны с силикатными и алюмосиликатными минеральными добавками. Дис. ... д-ра техн. наук. 05.23.05. Казань. 2010. 502 с.

References

1. Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.B. Cement and Concrete Research. 2000. №30 (9), pp. 1367-1374.

2. Nematollahi B., Sanjayan J. Materials and Design. 2014. №57, pp. 667-672.

3. Puertas F., Palomo A., Fernandez J.A., Izquierdo J.D., Granizo M.L. Advances in Cement Research. 2003. №15, pp. 23-28.

4. Shlyakhova E.A., Akopyan A.F., Akopyan V.F. Inzhenernyj vestnik Dona. 2012. №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395.

5. Yadav T., Singh J., Panchal S., Khan M., Pal Sh. Mech. cont. & Math. Sci. 2019. V. 14. №1, pp. 78-90.

6. Romanenko I.I., Romanenko M.I., Petrovnina I.N., Fadin A.I., Gorokhova A.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2020. №11. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n11y2020/6677.

7. Ashish K.P., Pandey V., Krishna M., Singh J.P. Int. Journal of Engineering Research and Applications. 2014. V. 4. №5, pp.164-171.

8. Jiapei D., Yuhuan B., Shenglai G., Leiju T., Zhonghou S. RSC Adv. 2017. №7. 36460. DOI: 10.1039/c7ra06460h.

9. Mohd A.R., Farhat H., Lohani T.K. International Journal for Technological Research in Engineering. 2019. V. 6. № 7. URL: journals.indexcopernicus.com/search/article?articleId=3438186

10. Romanenko I.I. Modifitsirovannyye shlakoshchelochnyye betony s dobavkami pobochnykh produktov biosinteza [Modified slag-alkali concretes with additions of by-products of biosynthesis]. Dis. ... kand. tekhn. nauk. 05.23.05. Saratov. 1993. 145 p.

11. Rakhimova N.R. Shlakoshchelochnyye vyazhushchiye i betony s silikatnymi i alyumosilikatnymi mineral'nyimi dobavkami [Slag-alkali binders and concretes with silicate and aluminosilicate mineral additives]. Dis. ... d-ra tekhn. nauk. 05.23.05. Kazan'. 2010. 502 p.

Дата поступления: 7.09.2025

Дата публикации: 28.10.2025