

Предлагаемое изобретение относится к вяжущим с добавками, используемыми для приготовления цементных растворов и бетонных смесей.

Близкой к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является бетонная смесь, включающая цемент, заполнитель, воду и модифицирующую добавку, в состав которой входят Na_2SO_4 - 75 - 91, NaCl 2-4, Na_2CO_3 2-10, NaOH 0,2-1,0 и жирные кислоты 5-10 мас.% [1]. Однако бетон, изготовленный из бетонной смеси, содержащей указанную добавку, не обладает достаточно высокой прочностью, морозостойкостью и водонепроницаемостью после пропаривания, а также отличается малым сцеплением с арматурой.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является вяжущее [2], включающее цемент, золу, воду, добавку Na_2SO_4 и добавку NaCl . Недостатком вяжущего является небольшая прочность в ранние сроки после прогрева из-за малого расхода цемента и модифицирующей добавки.

Цель изобретения - повышение прочности после пропаривания, морозостойкости, сульфатостойкости, сцепления арматуры с бетоном.

Поставленная цель достигается тем, что вяжущее включает золу, цемент, соль серной кислоты и компонент, содержащий хлористый натрий, в качестве которого используется твердый отход производства эпоксидных смол следующего состава, мас. %:

Хлористый натрий	95,0-97,0
Глицерин	2,5-4,0
Полиглицерины	0,5-1,0
при следующем соотношении компонентов вяжущего, мас. %:	
Зола	19,2-19,9
Соль серной кислоты	1,2-1,4
Твердый отход производства эпоксидных смол (ТОПЭС)	0,4-1,2
Цемент	Остальное.

В составе данного вяжущего применимы все виды цемента.

В качестве золы применима зола уноса Кураковской ТЭП.

В качестве соли серной кислоты применимы сульфаты натрия Na_2SO_4 калия K_2SO_4 алюминия - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ удовлетворяющие требованиям ГОСТов.

В качестве модифицирующей добавки применен твердый отход производства эпоксидных смол (ТОПЭС). Отход представляет собой прозрачные кристаллы с оттенками желтого, белого, серого цветов. В виде порошка это мелкозернистая масса, легко растворимая в воде, что делает ее технологичной в применении. Наличие в отходе полиглицерина улучшает удобоукладываемость, однородность и нерасслаиваемость бетонной смеси; способствует повышению прочности, морозостойкости и водонепроницаемости бетона.

Наличие в вяжущем солей серной кислоты в комплексе с хлоридом натрия (отхода ТОПЭС) способствует глубокому процессу гидратации цемента, повышению растворимости извести и клинкерных минералов, созданию повышенной гидратационной, активной зоны, мелкокристаллической структуры затвердевшего цементного камня, пассивации арматуры, повышению сцепления цементного камня с арматурой, формированию более плотной и прочной структуры как в ранние, так и в поздние сроки твердения, а также быстрому накоплению гелеобразных составляющих твердеющей системы, что ускоряет твердение вяжущего.

Малое количество NaCl не оказывает неблагоприятного воздействия на арматуру, не вызывает ее коррозии. Наличие в составе отхода полиглицеринов способствует снижению вязкости цементного теста, улучшению удобоукладываемости, однородности и нерасслаиваемости бетонной смеси в процессе изготовления изделия.

Бетонная смесь на предлагаемом вяжущем может быть использована как при пропаривании, так и при твердении в естественных условиях.

Для подтверждения эффективности предлагаемого вяжущего с модифицирующей добавкой ТОПЭС готовили образцы цементного камня размером 2х2х2 см с В/Ц = 0,37. Составы вяжущего и результаты испытаний представлены в таблице 1.

После формирования образцы пропаривались по режиму 2+3+8+3 часа с температурой изотермического прогрева 85°C. Кубики испытывались сразу после пропаривания (через 24 часа) и через 28 суток.

Для сравнения эффективности предложенного вяжущего готовились образцы эталонного состава (без соли серной кислоты Na_2SO_4 и ТОПЭС - позиция 1 табл. 1), с добавкой по аналогу (1) - позиция 16 табл. 1 и с добавкой по прототипу (2) - позиция 9-15 табл.1.

Результаты, приведенные в табл. 1 показывают, что граничные (оптимальные) соотношения мас.% ингредиентов находятся в пределах для ТОПЭС - 0,4 - 1,2 (среднее 0,8), а для соли серной кислоты (Na_2SO_4) - 1,2- 1,4 (среднее 1,3).

Превышение или уменьшение количества ТОПЭС и соли серной кислоты относительно вышеприведенного не целесообразно, так как приводит к снижению прочности ($R_{сж}$ уменьшается на 10%).

Таким образом установлено оптимальное (граничное) соотношение компонентов вяжущего (ТОПЭС и Na_2SO_4).

Предложенное вяжущее имеет более высокую прочность по сравнению с вяжущим по прототипу. В позициях 13 и 14 показана эффективность ТОПЭС в сравнении с прототипом (по количеству цемента и золы 50 и 50%). Установлено, что прочность при сжатии образцов с добавкой ТОПЭС после тепловой обработки и через 28 суток выше соответственно на 23,8 и 23,3%. При этом расход Na_2SO_4 снижен с 1,6 до 1,3%. Кроме того, применение ТОПЭС на смешанном вяжущем (50 + 50%) позволяет практически получить равную

прочность в сравнении с добавкой по прототипу на портландцементном вяжущем (78,5% цемента + 19,4% золы) - позиции 14 и 15 табл. 1).

Следует учесть, что по прототипу используется смешанное вяжущее ($\text{Ц:З} = 1:0,8 - 1,2$), по заявленному используется портландцементное вяжущее, в котором лишь часть его заменена золой, учитывая активирующее действие добавки на цемент и золу. Соотношение $\text{Ц:З} = 1: 0,24$, т.е. в 4 раза меньше, чем в прототипе, вследствие этого прочность предложенного вяжущего при всех равных условиях гораздо выше. Отличие состава-прототипа от предложенного заключается и в том, что в нем нет добавки глициринов, а расход добавки NaCl составляет в пересчете на сухое вещество 0,3-0,5% от массы цемента, тогда как в предложенном составе NaCl вводится в количестве 0,5-1,54%, т.е. в 2-3 раза больше, что также способствует повышению прочности, морозостойкости и сульфатостойкости.

Таким образом можно сделать вывод, что введение в вяжущее ТОПЭС с водой затворения вместо NaCl позволяет получить больший эффект, т.е. получен непредвиденный результат, что объясняется наличием малой добавки глициринов и полиглициринов, а также, возможно, наличием незначительных количеств активных веществ, следы которых обнаруживаются при химических анализах.

Следует отметить, что заявленный состав ТОПЭС, отход производства эпоксидных смол, практически постоянный. Однако, возможно регулировать состав ТОПЭС в заявляемых граничных пределах меняя температурный режим и количество щелочи при производстве. Для определения оптимального (граничного) соотношения компонентов добавки ТОПЭС готовились кубики цементно-золяного вяжущего ($2 \times 2 \times 2$ см) с $\text{В/Ц} = 0,37$, с постоянным расходом цемента и золы (табл.1, поз.6). Добавка ТОПЭС, вводимая в вяжущее в количестве 0,8 мас.%, содержала граничные средние значения компонентов, входящих в ее состав. Методика изготовления, пропаривание, испытание образцов приведены в табл.2.

Из табл. 2 видно, что оптимальное граничное соотношение компонентов добавки ТОПЭС находится в пределах: NaCl - 96,0-97,0, глицерин - 2,5-4,0, полиглицерин - 0,5 - 1,0 мас.%, а добавки серно-кислой соли Na_2SO_4 в граничных пределах - 1,2-1,4 мас.%,

В дальнейшем были проведены испытания совместно с ТОПЭС ряда сернокислых солей в установленных граничных и средних количествах. С этой целью для подтверждения преимущества действия предлагаемого вяжущего, готовили бетонную смесь марки 300 в расчете на 1 м^3 , включающую Амвросиевский портландцемент марки 500-200,0 кг (78,5 мас.%), золу - 49,7 кг (19,4 мас.%), песок кварцевый - 610 кг, щебень гранитный фракции 5-20мм - 1265 кг. Водовязущее отношение принимают равным 0,57. Осадка конуса бетонной смеси - 1-4 см. В бетонную смесь вводили добавку ТОПЭС, содержащую NaCl - 96 мас.%, глицерин - 3,25 мас.%, полиглицерин - 0,75 мас.%. Добавка ТОПЭС вводилась в количествах 0,4, 0,8 и 1,2 мас.% от вяжущего, т.е. 1,4 кг, 2,8 кг и 4,2 кг на 1 м^3 бетонной смеси. Добавка солей серной кислоты (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) вводилась в количествах 1,2, 1,3 и 1,4 мас.% от вяжущего, т.е. 4,2 кг, 4,6 кг и 5,0 кг на 1 м^3 бетонной смеси. Параллельно готовились образцы бетона с добавкой по прототипу. Готовились бетонные образцы ($10 \times 10 \times 10$ см), которые пропаривались по режиму 2+3+8+3 часа при температуре изотермии 80-85°C. Испытания проводились сразу после пропаривания и через 28 суток. Определялась морозостойкость (ГОСТ 26134-84) водонепроницаемость (ГОСТ 12730.5-34), сцепление арматуры с бетоном, водопоглощение и капиллярный подсос. Результаты испытаний приведены в табл.3, из которой видно, что заявленное вяжущее более эффективно по сравнению с прототипом. Проведены испытания влияния отдельных компонентов добавки на прочность бетонов вышеуказанных составов и на приведенных выше режимах пропаривания. Образцы готовились без добавки, с добавкой ТОПЭС (0,4%, 0,8%, 1,2% от массы цемента), с добавкой Na_2SO_4 (1,2%, 1,3%, 1,4% от массы цемента), с добавкой ТОПЭС+ Na_2SO_4 и с добавкой NaCl - технической Артемевского завода. Результаты сравнительных испытаний приведены в табл.4. Осадка конуса бетонной смеси 2-4 см. Результаты испытаний показали что предлагаемое вяжущее с добавкой ТОПЭС + Na_2SO_4 более эффективно, чем можно было бы ожидать от суммарного эффекта при раздельном введении добавок ТОПЭС Na_2SO_4 и технической NaCl .

В табл. 5 приведены данные испытаний, свидетельствующие о возможности экономии теплоносителя за счет сокращения времени изотермического прогрева, более низкой температуры изотермии.

В табл. 6 приведены данные о возможности экономии цемента при применении разработанного вяжущего с модифицирующей добавкой (ТОПЭС и соли серной кислоты). Установлено, что предложенное вяжущее с добавкой ТОПЭС + Na_2SO_4 наиболее эффективно при пропаривании бетона с осадкой конуса (ОК) до 9-10 см.

Таким образом, предлагаемое вяжущее позволяет улучшить технические свойства бетона, экономить цемент, сократить температуру и время изотермического прогрева. Применение ТОПЭС совместно с солями серной кислоты в качестве добавки в вяжущее (цемент, зола) позволит решать вопросы экологии и утилизации отходов промышленности.

Таблица 1

№ п/п	Состав вяжущего, мас. %		ТОПЭС, мас. %	Соль сер- ной кислоты (Na_2SO_4), мас. %	NaCl, мас. %	Прочность при сжатии после пропаривания, МПа, через	
	цемент	зола				1 сутки	28 суток
1	78,5	21,5	-	-	-	20,0	30,3
2	78,5	20,7	0,8	-	-	22,7	33,8
3	78,5	20,2	-	1,3	-	24,1	34,2
4	79,5	19,1	0,3	1,1	-	23,8	34,3
5	79,2	19,2	0,4	1,2	-	28,1	39,6
6	78,5	19,4	0,8	1,3	-	28,8	39,9
7	77,8	19,6	1,2	1,4	-	29,1	39,8
8	77,5	19,7	1,3	1,5	-	25,6	34,9
По прототипу							
9	50,0	50,0	-	1,2	0,3	16,8	25,0
10	50,0	50,0	-	1,6	0,4	18,5	26,9
11	50,0	50,0	-	2,0	0,5	18,9	26,9
12	50,0	50,0	-	-	-	14,8	22,1
13	50,0	50,0	-	1,6	0,4	18,5	27,0
14	50,0	50,0	0,8	1,3	-	22,9	33,3
15	78,5	19,4	-	1,6	0,4	23,2	34,5
По аналогу							
16	78,5	19,3	2,3	-	-	22,8	33,0

Таблица 2

№ п/п	Состав вяжущего		Состав отхода ТОПЭС, мас. %			Серно- кислая соль, Na_2SO_4 , мас. %	Прочность при сжатии после про- грева, МПа, через	
	цемент	зола	NaCl	глицерин	полигли- церин		24 часа	28 суток
1	78,5	21,5 (контрольный без добавки)	-	-	-	-	20,0	30,3
2	78,5	19,4	93	5,5	1,5	1,3	21,3	32,8
3	78,5	19,4	95	4,0	1,0	1,3	28,9	39,4
4	78,5	19,4	96	3,25	0,75	1,3	28,8	39,9
5	78,5	19,4	97	2,5	0,5	1,3	28,0	39,9
6	78,5	19,4	99	0,25	0,25	1,3	21,4	32,9
7	78,5	19,4	96	3,25	0,75	1,1	25,0	34,8
8	78,5	19,4	96	3,25	0,75	1,2	28,1	39,2
9	78,5	19,4	96	3,25	0,75	1,3	28,8	39,9
10	78,5	19,4	96	3,25	0,75	1,4	28,8	39,8
11	78,5	19,4	96	3,25	0,75	1,5	24,8	34,3

jjVW^ <-д

Физико-механические свойства бетона	Без добав-ки	Состав по прото-типу, мас. % NaCl-0,4 Na ₂ SO ₄ -1,6	Состав по авт. св. 948941 мас. % Na ₂ SO ₄ -80 NaCl-30 Na ₂ CO ₃ -6,0 NaOH-0,6 жирные кислоты-7,0	Плав ТОПЭС оптимального солью с			
				Na ₂ SO ₄			
				0,4+1,2	0,8+1,3	1,2+1,4	0,4+
Прочность при сжатии после пропаривания через 1 сутки	18,0	19,6	20,7	27,1	28,9	28,1	27,1
28 суток	27,3	30,3	30,0	38,3	39,8	38,8	39,8
Водопоглощение в % через 28 суток	11,0	8,81	9,0	4,0	4,1	4,1	3,8
Капиллярный подсос % через 28 суток	4,12	3,52	3,71	1,62	1,64	1,63	1,6
Водонепроницаемость в МПа через 28 суток	В-2	В-4	В-4	В-6	В-6	В-6	В-6
Морозостойкость после 200 циклов	0,90	0,99	0,98	1,16	1,18	1,17	1,1
Сцепление с арматурой в МОа через 28 суток	31,0	32,9	35,0	37,5	38,0	36,0	38,0
Сульфатостойкость (100 суток в 5%-ном растворе Na ₂ SO ₄)	0,70	0,75	0,76	0,88	0,90	0,87	0,9

Таблица 4

Наличие добавки и ее количество, % от массы цемента	Прочность при сжатии после пропаривания МПа, через	
	1 сутки	28 суток
Без добавки	18,0	27,3
ТОПЭС+Na ₂ SO ₄		
0,4%+1,2%	27,1	38,0
0,8%+1,3%	28,9	39,9
1,2%+1,4%	28,1	38,3
ТОПЭС		
0,4%	21,0	30,1
0,8%	22,2	30,9
1,2%	23,0	31,3
Na ₂ SO ₄		
1,2%	20,3	29,4
1,3%	21,0	29,8
1,4%	20,8	30,5
NaCl (технический)		
0,4%	19,8	28,9
0,8%	21,4	29,0
1,2%	22,3	29,4

Физико-механические свойства бетона	Без до- бавки	Состав в мас. % по прототи- пу (п. ПНР №134580 NaCl-0,4 Na ₂ SO ₄ -1,6)	Состав в мас. % по авт. св. № 948941 Na ₂ SO ₄ -80 NaCl-3,0 Na ₂ CO ₃ -6,0 NaOH-0,6 жирные кислоты-0,7	Пла (96
Прочность при сжатии образцов после про- паривания по режиму: 2+3+8+3 с температурой изотермии t=85°C через:				
24 часа	18,0	21,0	20,7	
28 суток	27,3	29,8	30,2	
Прочность при сжатии образцов после про- паривания по режиму: 4+3+6+3 с температурой изотермии t=70°C через:				
24 часа	15,8	19,4	18,6	
28 суток	25,0	26,9	28,0	

Таблица 6

Прочность бетона при сжатии через 1 сутки/28 суток МПа						Расход вяжущего (Ц+З) в кг на 1 м ³ бе- тона
Без добавки	По прототипу (патент ПНР № 134580)	По авт. св. № 948941	С предлагаемой добавкой мас. %			
			ТОПЭС + Na ₂ SO ₄ 0,8%+1,3%	ТОПЭС + K ₂ SO ₄ 0,8%+1,3%	ТОПЭС + Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,8%+1,3%	
22,3 30,6	24,8 33,7	25,9 34,6	29,8 40,3	29,6 40,1	29,6 40,5	250(200+50)
18,0 27,3	20,1 29,4	20,7 30,2	28,9 39,3	28,7 39,5	28,9 39,6	220(180+40)
15,9 25,4	18,2 26,9	18,4 28,7	26,0 36,4	25,8 36,9	26,3 37,1	200(160+40)