

УДК 666.973.6/691.542

Е. И. Барановская¹, А. А. Мечай¹, Н. С. Довжик², В. Л. Колпащиков³¹Белорусский государственный технологический университет²ООО «Кубитек Железобетон»³Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНОГО ЛИГНИНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯЧЕИСТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ**

Проведены исследования влияния органических добавок, действующим веществом которых являются натриевые соли поликарбоксилатного лигнина, на реологические свойства ячеистобетонных смесей и параметры созревания массивов. Указанные анионные поверхностно-активные вещества получены путем окисления гидролизного лигнина и отличаются плотностью отрицательного заряда и молекулярной массой. Определены оптимальные дозировки и наиболее рациональные способы ввода добавок в составы сырьевых смесей.

Добавки, вводимые на стадии помола известково-песчаного вяжущего, обеспечили повышение его удельной поверхности на 300–500 см²/г в зависимости от их вида и дозировки. Установлено, что при оптимальных дозировках добавок, составляющих 300–400 г/т вяжущих компонентов, растекаемость смесей по Суттарду составила 32–36 см при водотвердом отношении 0,65. Применение органических добавок в исследуемой системе позволяет снизить расход алюминиевой пудры в составе ячеистобетонных смесей на 8–10% по сравнению с контрольными составами за счет интенсификации процесса газовыделения.

Получены составы ячеистого бетона автоклавного твердения с улучшенными физико-механическими свойствами. Осуществлен выпуск опытной партии ячеистого бетона разработанных составов в ЗАО «Могилевский КСИ».

Ключевые слова: ячеистобетонная смесь, реологические свойства, поверхностно-активные вещества, известково-песчаное вяжущее, удельная поверхность, прочность на сжатие, автоклавная обработка.

Ye. I. Baranovskaya¹, A. A. Mechay¹, N. S. Dovzhik², V. L. Kolpashchikov³¹Belarusian State Technological University²ООО “Kubitek Zhelezobeton”³A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus**RESEARCH OF THE INFLUENCE OF POLYCARBOXYLATE LIGNIN-BASED ORGANIC ADDITIVES ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AERATED CONCRETE MIXTURES**

The influence of organic additives on rheological properties of aerated concrete mixtures and curing period of the mass concretes has been studied. The active substances of these additives are the sodium salts of polycarboxylate lignin. These anionic superficially active substances are obtained by oxidation hydrolytic lignin and have different density of the negative charge and the molecular weight.

It has been established that the flow test of mixtures has been 32–36 cm with a water solid ratio of 0.65 at optimal dosages of additives of 300–400 g/t of binders. The usage of organic additives in the researched (studied) system allows to reduce the aluminum powder consumption in the composition of aerated concrete mixtures by 8–10 % in comparison with control compositions due to the intensification of the gas evolution process.

Compositions of autoclaved aerated concrete with improved physical and mechanical properties are obtained. The pilot-line production of the developed aerated concrete compositions was manufactured in ZAO “Mogilevsky KSI”.

Key words: aerated concrete mixture, rheological properties, superficially active substances, lime-sand binder, specific surface, compressive strength, steam curing.

Введение. Несмотря на то, что автоклавный газобетон является одним из самых массовых стеновых строительных материалов в Республике Беларусь, невысокая прочность изделий с пониженной плотностью заставляет искать но-

вые подходы к проектированию составов сырьевых смесей, а также подбору оптимальных технологических параметров его производства. Поэтому особого внимания заслуживают исследования, направленные на изучение влияния

химических добавок на реологические свойства ячеистобетонных смесей, а также физико-механические свойства готовых изделий.

В литературе практически отсутствуют данные о системных исследованиях по модифицированию структуры автоклавного ячеистого бетона химическими добавками органического происхождения, в отличие от тяжелого цементного бетона. В связи с этим некоторые научные подходы ввиду родственности вяжущих систем могут быть позаимствованы и обоснованно видоизменены применительно к технологии газобетона. Таким образом, определенный научный интерес представляют исследования по влиянию химических добавок, действующим веществом которых являются натриевые соли поликарбоксилатного лигнина, на процесс помолы в технологии ячеистого бетона, а также на реологические свойства ячеистобетонных смесей и физико-механические свойства бетона. В настоящее время указанного рода добавки производятся в СООО «СинерджиКом», которое разработало собственную технологию получения анионных поверхностно-активных веществ путем окисления гидролизного лигнина.

В основу молекулярного дизайна при создании высокоэффективных водорастворимых поверхностно-активных веществ линейки S-Drill™ CL производства СООО «СинерджиКом» положена такая химическая модификация лигнина, которая позволяет ввести в его структуру заряженные карбоксильные группы через образование соответствующих производных полимуконовой и полималеиновой кислот. Это обеспечивает широкие возможности контроля химического и физического поведения таких полимеров и их взаимодействия с твердыми частицами посредством изменения разветвленности цепей, электрических зарядов, плотности заряда и количества свободных функциональных групп. Одним из направлений использования новых поликарбоксилатов является применение их в качестве добавок-интенсификаторов при измельчении цементного клинкера, известково-песчаного вяжущего, кварцевого песка, карбонатных пород, шлаков и других материалов в мельницах различных конструкций. Указанные добавки способны существенно повысить эффективность традиционных аминоспиртов и интенсификаторов помолы на основе гликолей. Поликарбоксилатный лигнин имеет узкое молекулярно-массовое распределение (низкую полидисперсность) и отличается постоянством состава. Благодаря своим структурным и композиционным особенностям поликарбоксилатный лигнин обладает высокой поверхностной активностью, его молекулы способны ад-

сорбироваться на поверхности размалываемых частиц, насыщая избыточный потенциал поверхности, предотвращая притяжение других частиц и образование агломератов.

Выбор интенсификатора помолы зависит от химической природы и заряда поверхности измельчаемого материала. Многочисленные исследования направлены на разработку новых технологических добавок различного функционального назначения, сочетающих интенсифицирующее действие на процесс помолы и модифицирующее воздействие на показатели качества цемента [1–3]. Наиболее известными и распространенными добавками являются триэтанолламин, мылонафт, соапсток, сульфит-спиртовая барда, их смеси, а также различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) комплексного действия (аминоспирты, соли лигносульфоновых кислот и их композиции, отходы производств). Существует множество гипотез, описывающих механизмы действия указанных добавок [4–6].

Помол известково-песчаного вяжущего в технологии ячеистого бетона имеет свои особенности, поскольку поверхность частиц характеризуется энергетической неоднородностью, что обусловлено существованием на ней различных по величине и знаку электрических зарядов. Известно [7], что усиливающее действие на помол поверхностно-активные вещества оказывают в том случае, когда их ионная активность соответствует электрическому заряду поверхности измельчаемого материала. Кроме того, добавки, которые могут использоваться в качестве интенсификаторов помолы, не должны отрицательно влиять на реологические свойства ячеистобетонных смесей и параметры вспучивания массивов. По этой причине в настоящее время в технологии ячеистого бетона химические добавки практически не используются. Поверхностно-активные вещества могут вводиться не только на стадии помолы, но и непосредственно в виброгазобетоносмеситель. Оценка эффективности действия ПАВ осуществляется на основании анализа реологических свойств ячеистобетонных смесей, а также параметров вспучивания и созревания массива (растекаемости по Сутгарду, температуры, темпа набора пластической прочности и др.).

Использование органических добавок комплексного действия, вводимых на стадии помолы известково-песчаного вяжущего и изменяющих реологические свойства ячеистобетонных смесей, позволит снизить водотвердое отношение (B / T), интенсифицировать процесс газовыделения, ускорить темп набора пластической прочности, снизить расход дорогостоящих сырьевых компонентов, а также энергозатраты

на помол и гидротермальную обработку. В рамках выполнения хозяйственного договора с ООО «СинерджиКом» проводились исследования по определению влияния органических добавок на основе поликарбоксилатного лигнина на процесс помола в технологии ячеистого бетона, реологические свойства ячеистобетонных смесей, а также физико-механические свойства бетона.

Основная часть. В качестве сырьевых материалов для получения ячеистобетонных смесей, рассчитанных на получение ячеистого бетона автоклавного твердения с маркой по плотности D500, в соответствии с СТБ 1570–2005 использовали портландцемент марки М500, известь негашеную кальциевую с содержанием активных CaO и MgO 72–73 мас. %, песок молотый кварцевый с содержанием общего SiO₂ не менее 85 мас. %, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1.

В состав сырьевых смесей вводили поверхностно-активные вещества линейки S-Drill, характеристика которых представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика поверхностно-активных веществ линейки S-Drill

Шифр образца	S 40	S 47	S 39
Тип ПАВ	анионный	анионный	анионный
Плотность заряда	низкая	высокая	средняя
Молекулярная масса	высокая	низкая	средняя
Функциональные группы	фенолятные	карбоксилатные	карбоксилатные, фенолятные
pH среды	8,6	12,5	13,2

Используемые в работе поверхностно-активные вещества были получены путем окисления гидролизного лигнина. Добавки вводили в состав ячеистобетонных смесей на стадии помола известково-песчаного вяжущего. Дозировка добавок составляла 200–500 г на 1 т вяжущих компонентов (известь и цемент). В качестве контрольных приняты бездобавочные образцы, составы сырьевых смесей которых рассчитывались в соответствии с рецептурой ЗАО «Могилевский КСИ».

Формование изделий осуществлялось литьевым способом при водотвердом отношении смеси 0,65, гидротермальную обработку образцов осуществлялась в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 179°C и времени выдержки при рабочем давлении 8 ч.

Помол известково-песчаного вяжущего с соотношением известь : песок, равным 1 : 1, осуществляли в лабораторной вибрационной мельнице. Время помола для всех образцов составляло 7 мин. Удельную поверхность определяли методом воздухопроницаемости с помощью прибора ПСХ-4. Результаты определения удельной поверхности в зависимости от дозировки и вида добавок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость удельной поверхности известково-песчаного вяжущего от вида и дозировки добавок

Состав	Удельная поверхность, см ² /г
Контрольный	5196,0
S 40, дозировка 200 г/т	5556,3
S 40, дозировка 300 г/т	5634,6
S 40, дозировка 400 г/т	5501,9
S 40, дозировка 500 г/т	5074,6
Контрольный	5197,6
S 47, дозировка 200 г/т	5390,8
S 47, дозировка 300 г/т	5283,4
S 47, дозировка 400 г/т	5530,3
S 47, дозировка 500 г/т	5414,7
Контрольный	3700,0
S 39, дозировка 200 г/т	3987,0
S 39, дозировка 300 г/т	4557,0
S 39, дозировка 400 г/т	4242,0
S 39, дозировка 500 г/т	4257,0

Критерием выбора вида и дозировок добавок на первоначальном этапе выполнения эксперимента являлась величина удельной поверхности известково-песчаного вяжущего. На основании полученных данных в качестве оптимальных выбраны следующие дозировки добавок: S 40 – 300 г/т, S 47 – 400 г/т, S 39 – 300 г/т. Установлено, что указанные добавки являются интенсификаторами помола в исследуемой системе и обеспечивают повышение удельной поверхности известково-песчаного вяжущего на 300–500 см²/г по сравнению с контрольными составами. Повышение удельной поверхности можно объяснить с точки зрения электростатической теории, согласно которой в процессе измельчения на вновь образованных поверхностях частиц происходит накопление некомпенсированных свободных зарядов, что приводит к агрегированию частиц и их налипанию на мелющие тела. В конечном итоге существенно снижается размолоспособность материала. Используемые в работе ПАВ нейтрализуют стремление частиц к агломерации и способствуют эффективному измельчению материала.

Полученные образцы известково-песчаного вяжущего использовались для приготовления

ния ячеистобетонных смесей и исследования их реологических свойств.

Ячеистобетонная смесь является сложной многокомпонентной системой с высоким содержанием воды, которая должна равномерно распределяться на поверхности частиц материалов, присутствующих в ней. Однако вода обладает значительным поверхностным натяжением на границе раздела фаз, которое может быть снижено при введении в систему исследуемых анионных ПАВ. При этом облегчается распространение воды на поверхности твердых частиц за счет повышения ее смачиваемости, происходит нейтрализация разноименных зарядов и снижается вязкость смеси. Основные показатели, характеризующие реологические свойства исследуемых смесей, представлены в табл. 3.

Таблица 3

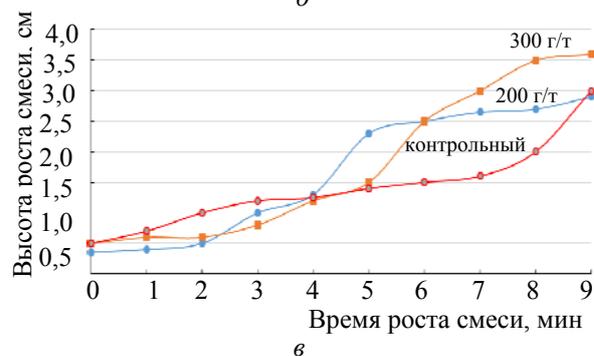
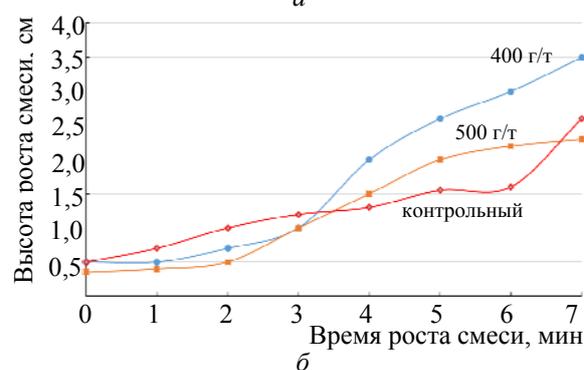
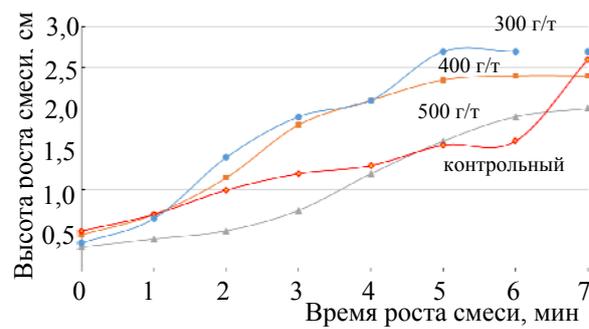
Основные показатели, характеризующие реологические свойства ячеистобетонных смесей

Состав	Растекаемость по Сутгарду при В / Т 0,65, см	Время до набора пластической прочности (30 кПа), мин	Время вспучивания массива, мин
Контрольный	30	190	9
S 40, 300 г/т	36	187	7
S 47, 400 г/т	32	190	5
S 39, 300 г/т	34	188	5

Установленный на основании оценки растекаемости смеси по Сутгарду эффект разжижения позволил снизить В / Т с 0,65 до 0,60 для составов, химизированных добавками ПАВ. Изменение реологических свойств ячеистобетонных смесей позволяет произвести их корректировку по содержанию воды, что обеспечит совпадение процессов газовыделения и структурообразования в системе, в результате чего можно получить ячеистый бетон с оптимальной пористой структурой и улучшенными физико-механическими свойствами. Установлено, что повышение дозировки для всех исследуемых добавок до 500 г/т приводит к замедлению темпа набора пластической прочности за счет отрицательного влияния ПАВ на процессы гидратации вяжущих веществ. Поэтому для указанных добавок очень важно соблюдать оптимальные дозировки в зависимости от характеристик ПАВ.

На стадии приготовления ячеистобетонных смесей визуально было установлено, что добавки линейки S-Drill оказывают существенное влияние на процесс газовыделения. Интенсивность вспу-

чивания ячеистобетонных смесей, модифицированных химическими добавками, оценивалась следующим образом. Готовую смесь заливали в стакан до определенной высоты и засекали время отсчета. В опыте использовали цилиндр с диаметром 80 мм и смесь заливали до начальной высотной метки. Через каждую минуту фиксировали высоту поднятия смеси. На рисунке представлены результаты по высоте роста массива смеси с разными дозировками добавок.



Зависимость роста ячеистобетонной смеси от вида и дозировки добавок линейки S-Drill: а – добавка S 40; б – добавка S 47; в – добавка S 39

С учетом сложного механизма действия исследуемых ПАВ на процессы газовыделения и структурообразования в ячеистобетонной смеси дозировки подбирались на основании результатов предварительных исследований индивидуально для каждой добавки. Установлено, что оптимальными добавками с точки зрения влияния ПАВ на процессы газовыделения и структурообразования по сравнению с контрольными соста-

вами являются: 300 г/т – для S 40, 400 г/т – для S 47, 300 г/т – для S 39. Интенсифицирующее действие на указанные процессы можно объяснить диспергирующим эффектом ПАВ на частицы вяжущих компонентов. На основании полученных данных в исследуемых смесях был снижен расход алюминиевой пудры, при этом достигалась высота роста смеси, соответствующая уровню роста смеси контрольного состава. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности снижения расхода алюминиевой пудры, являющейся одним из самых дорогостоящих компонентов в составе сырьевых смесей, на 8–10% по сравнению с контрольным составом.

Полученные данные явились предпосылкой для использования результатов эксперимента, проведенного в лабораторных условиях, в опытно-промышленных испытаниях в ЗАО «Могилевский КСИ». Промышленные испытания добавки проводилось в помольно-сырьевом отделении приготовления известково-песчаного вяжущего. Дозирование добавок (дозировка 300–500 г/т) осуществлялось разбрызгиванием при помощи форсунки на транспортерную ленту подачи песка. Совместный помол известки и песка осуществляли в шаровой мельнице, время помола составляло 1 ч. Прирост удельной поверхности известково-песчаного вяжущего составил 250–300 см²/г. Полученное в процессе опытно-промышленных испытаний известково-песчаное вяжущее было использовано для производства мелких стеновых блоков с маркой по плотности D500. В процессе производства изделий не установлено отклонений от регламентированных технологических параметров производства. Кроме того, использование ПАВ линейки S-Drill на некоторых составах привело к повышению прочностных показателей на 10–15% по сравнению с контрольными составами. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования анионных ПАВ в качестве комплексных добавок в технологии автоклавного ячеистого бетона.

Заключение. Проведенные исследования показали эффективность использования анионных ПАВ линейки S-Drill (ООО «СинерджиКом») в качестве добавок комплексного действия в технологии автоклавного ячеистого бетона. При введении ПАВ на стадии помола известково-песчаного вяжущего достигается повышение его удельной поверхности на 300–500 см²/г по сравнению с контрольными составами. Интенсификация процесса помола позволит повысить производительность мельницы и обеспечит экономию удельных энергозатрат на помол известково-песчаного вяжущего.

Кроме того, указанные добавки оказывают существенное влияние на реологические свойства ячеистобетонных смесей. Установлено, что при оптимальных дозировках добавок, составляющих 300–400 г/т вяжущих компонентов, растекаемость смесей по Суттарду составила 32–36 см при водотвердом отношении 0,65, время вспучивания массивов – 5–7 мин. Исследуемые добавки в зависимости от их характеристик имеют различный характер влияния на процесс газовойделения и позволяют снизить расход алюминиевой пудры в составе сырьевых смесей на 8–10% по сравнению с контрольными составами.

В ЗАО «Могилевский КСИ» осуществлен выпуск опытной партии ячеистого бетона разработанных составов. Результаты промышленных испытаний показали эффективность использования анионных ПАВ линейки S-Drill производства ООО «СинерджиКом», полученных путем окисления гидролизного лигнина, в качестве интенсификаторов помола известково-песчаного вяжущего (прирост удельной поверхности 250–300 см²/г), позволяющих благодаря установленному эффекту разжижения снизить водотвердое отношение ячеистобетонных смесей, обеспечить формирование равномерной пористой структуры и получить материал с улучшенными физико-механическими и теплофизическими свойствами.

Литература

1. Ломаченко Д. В., Кудеярова Н. П., Ломаченко В. А. Диспергация цементного клинкера при помоле с новой органической добавкой // *Строительные материалы*. 2009. № 7. С. 62–63.
2. Пагина Л. В., Дадунашвили Д. А. Влияние времени помола базальтового волокна на свойства тонкодисперсного порошка на его основе // *Master's Journal*. 2016. № 2. С. 397–401.
3. Кривобородов Ю. Р., Бурлов А. Ю., Бурлов И. Ю. Новый интенсификатор помола цемента // *Технологии бетонов*. 2007. № 3. С. 32–33.
4. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer // *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30. P. 197–207.
5. Han D., Ferron R. D. Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste // *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 93. P. 278–288.
6. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства низкоцементного корундового бетона / Я. Н. Питак [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2011. № 1–2. С. 36–39.

7. Ломаченко Д. В., Кудеярова Н. П. Влияние поверхностно-активных свойств добавок на размолоспособность портландцементного клинкера // Строительные материалы. 2010. № 8. С. 58–59.

References

1. Lomachenko D. V., Kudeyarova N. P., Lomachenko D. A. Dispergation of cement clinker during grinding with new organic additive. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2009, no. 7, pp. 62–63 (In Russian).
2. Pagina L. V., Dadunashvili D. A. Influence of time milling basalt fiber on the properties of fine powders based on its. *Master's Journal*, 2016, no. 2, pp. 397–401 (In Russian).
3. Krivoborodov Yu. R., Burlov A. Yu., Burlov I. Yu. New intensifier of cement clinker grinding. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technologies], 2007, no. 3, pp. 32–33 (In Russian).
4. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, pp. 197–207.
5. Han D., Ferron R. D. Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste. *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 93, pp. 278–288.
6. Pitak Ya. N., Peschanskaya V. V., Naumov O. S., Onasenko Yu. A. Influence of surfaceactive substances on the properties of low-cement corundum concrete. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Industrial Ceramics], 2011, no. 1–2, pp. 36–39 (In Russian).
7. Lomachenko D. V., Kudeyarova N. P. Influence of surfaceactive properties of additives on the grindability of portland cement clinker. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2010, no. 8, pp. 58–59 (In Russian).

Информация об авторах

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by.

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: AA_M@tut.by.

Довжик Надежда Сергеевна – инженер испытательной лаборатории. ООО «Кубитек Железобетон» (220075, г. Минск, ул. Селицкого, 23, Республика Беларусь). E-mail: nadusha1995dj@gmail.com.

Колпашников Виктор Леонидович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химической гидродинамики. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15, Республика Беларусь). E-mail: vlk@hmti.ac.by.

Information about the authors

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – PhD (Engineering), Senior Researcher, Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: AA_M@tut.by

Dovzhik Nadezhda Sergeevna – test laboratory engineer. ООО “Kubitek Zhelezobeton” (23, Selitskogo str., 220075, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nadusha1995dj@gmail.com

Kolpashchikov Viktor Leonidovich – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Hydrodynamics. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vlk@hmti.ac.by

Поступила 10.04.2018