Влияние добавки золошлакового отхода на свойства сульфоалюминатного портландцемента

Танг Ван Лам^{1,2}, Нгуен Зоан Тунг Лам², С.В. Самченко²

¹ Ханойский горно-геологический университет; г. Ханой, Вьетнам;

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ); г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение: в технологии специальных цементов (безусадочных, расширяющихся и напрягающих) сведений об использовании золошлаковых отходов (ЗШО) практически нет, что предопределяет актуальность исследований в этом направлении. Изучены свойства экспериментальных образцов из цементно-золошлаково-песчаных смесей на основе сульфогидроалюминатного портландцемента (САЦ) с добавкой ЗШО.

Материалы и методы: для получения композиционной вяжущей композиции использовано тонкодисперсное вяжущее, состоящее из САЦ производства завода АО «Подольск-Цемент» с добавлением ЗШО с высокой дисперсностью. В качестве мелкого заполнителя применялся кварцевый песок. Все сырьевые компоненты были местного для РФ происхождения. Сроки схватывания, равномерность изменения объема и активность композиционного вяжущего определяли по ГОСТ 30744-2001. Удельная поверхность портландцемента устанавливалась по методу воздухопроницаемости с помощью прибора ПМЦ-500. Микроструктуру затвердевшего композиционного вяжущего изучали с помощью метода электронно-микроскопического анализа и рентгенофазового анализа.

Результаты: исследовано влияние добавки 10, 15, 20 и 50 % ЗШО на водопотребность, сроки схватывания и прочность САЦ. Изучена кинетика твердения и формирование структуры образцов из композиционного вяжущего на основе САЦ и ЗШО при твердении в нормальных условиях.

Выводы: полученные результаты испытаний позволяют рекомендовать ЗШО, характеризующийся высокой дисперсностью, в качестве добавки для получения специальных цементов без существенного снижения их свойств. В присутствии ЗШО сроки схватывания цементных композиций практически не меняются по сравнению с чистым САЦ. При ограничении количества ЗШО в составе портландцемента, прочностные характеристики остаются неизменными во всем периоде твердения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: золошлаковый отход, сульфогидроалюминатный портландцемент, композиционное вяжущее, нормальная густота, срок схватывания, прочность на сжатие, прочность на растяжение при изгибе

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Танг Ван Лам, Нгуен Зоан Тунг Лам, Самченко С.В. Влияние добавки золошлакового отхода на свойства сульфогидроалюминатного портландцемента // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 8. С. 991–1003. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.8.991-1003

Effect of ash-and-slag waste on the properties of sulfoaluminate portland cement

Tang Van Lam^{1,2}, Nguyen Doan Tung Lam², Svetlana V. Samchenko²

¹ Hanoi University of Mining and Geology; Hanoi, Vietnam;

² Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU);
Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction: there is practically no information on the utilization of ash and slag waste (ASW) application in technology of special (noncontracting, expanding, self-stressing) cements, which predetermines the relevance of research in this direction. The study investigates the properties of experimental samples from cement, ash-and-slag and sand mixtures based on sulfoaluminate Portland cement (SAC) with an additive of the ASW.

Materials and methods: a fine-particle binder material consisting of the SAC produced by the Podolsk Cement factory with a fine-grained ASW additive was used to obtain a binder mixture. Silica sand functioned as fine aggregate. All the raw materials used were local to the Russian Federation. The setting time, soundness, and strength of the binder mixture were determined according to GOST 30744-2001 standard. The specific surface area of the Portland cement was established through the use of the air permeability method utilizing of PMTs-500 instrument. The microstructure of the hardened binder mixture was studied employing electron microscopic analysis and X-ray phase analysis.

Results: the work investigates the effect of 10 %, 15 %, 20 %, and 50 % ASW additive on the water demand, strength, and setting time of the SAC. The article also explores the kinetics of hardening and structure formation of samples from the binder mixture based on the SAC and ASW for hardening under normal conditions.

Conclusions: results of the investigation allow recommending the ASW characterized by high dispersion as an additive for production of special cements without significant reduction of their properties. In the presence of the ASW, setting times of the cement mixtures virtually do not change as compared with the pure SAC. With limiting the amount of the ASW in the composition of the Portland cement, the strength characteristics do not practically change through the entire period of hardening.

KEYWORDS: ash-and-slag waste, sulphoaluminate Portland cement, binder mixture, normal density, setting time, compressive strength, bending tensile strength

FOR CITATION: Tang Van Lam, Nguyen Doan Tung Lam, Samchenko S.V. Effect of ash-and-slag waste on the properties of sulphoaluminate portland cement. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2019; 14(8):991-1003. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.8.991-1003 (rus.).

ВВЕДЕНИЕ

Современное капитальное строительство, основанное на новых технологиях, обуславливает необходимость разработки эффективных цементов для получения модифицированных бетонов, повышающих технический уровень в строительной индустрии [1–4]. С целью получения модифицированных бетонов во многих странах мира широко применяются специальные цементы, а также различные неорганические добавки, которые в зависимости от своего минерального состава обладают пуццолановой или гидравлической активностью. Например, микрокремнезем, метакраин, зола уноса, зольный остаток, природный пуццолан и др. [5, 6]. В развивающихся странах по всему миру высокий темп промышленного развития предполагает потребление большого количества электроэнергии, основным источником которой в настоящее время служат тепловые электростанции, работающие на угле, что объясняется имеющимися существенными природными запасами. В результате ежегодно образуется значительный объем золошлаковых отходов (ЗШО), ухудшающих экологическую ситуацию в этих странах и требующих утилизации, тем более что ограниченная площадь территории не позволяет использовать земельные ресурсы для их захоронения [7, 8]. В этой связи научный и практический интерес представляет разработка технологии сульфоалюминатного портландцемента (САЦ) с применением техногенных материалов [9–11], а также введение в состав цемента различных видов добавок [12, 13].

Одним из эффективных материалов в части экономии цемента является тонкомолотая зола тепловых электростанций (золошлаковые отходы) [14, 15]. Данный материал служит активной минеральной добавкой в портландцемент. Неоспоримое преимущество золошлаковых отходов — и параллельное

решение экологической проблемы при использовании их в качестве компонента цемента [16–18].

Кроме того, современными задачами научно-технического прогресса в области строительства являются удешевление и ускорение технологических процессов, облегчение конструкций, снижение трудоемкости и затрат на сопутствующие работы при строительстве высотных зданий [19] и гидротехнических сооружений [20], а также подземных сооружений, находящихся под воздействием коррозионных сред, они могут быть решены только с применением специальных цементов [21–24].

Большой популярностью во всем мире для получения специальных цементов пользуются добавки сульфоалюминатного клинкера (САК) или его аналогов [21–23]. Свойства таких специальных цементов определяются как вещественным составом, так и условиями гидратации и твердения сульфоалюминатов и алюминатов кальция, либо их аналогов, а также их смесей с минералами — силикатами кальция и гипсом [25, 26].

Портландцемент и материалы на его основе при твердении на воздухе обнаруживают усадку. Из-за этого при бетонировании протяженных конструкций, например, покрытий полов и дорог, на них появляются трещины. Эта проблема решается применением безусадочных портландцементов, у которых расширение компенсирует усадку [27–29]. Такие цементы за счет формирования эттрингитовой структуры [30–32] уплотняются, придавая бетону безусадочность и делая бетон водонепроницаемым, при этом повышается его трещиностойкость [5, 14].

Для многих стран снижение себестоимости специальных цементов, а также САЦ, — важная задача в настоящее время. Введение активной минеральной добавки может быть выходом из сложившейся ситуации. Этой минеральной добавкой могут быть топливные золошлаковые отходы те-

плотэлектростанций. В технологии специальных цементов таких как безусадочных, расширяющихся и напрягающих цементов сведений об использовании золошлаковых отходов практически нет, что предопределяет актуальность исследований в этом направлении. В связи с этим представляет интерес изучение влияния золошлаковых отходов на свойства САЦ.

Цель данной статьи — изучение влияния добавки золошлаковых отходов на свойства САЦ по стандартным методикам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. В работе были использованы следующие сырьевые материалы.

1. САЦ производства завода АО «Подольск-Цемент» с истинной плотностью 3,15 г/см³. Его химический состав и характеристика приведены в табл. 1 и 2. Этот цемент получен совместным помолом портландцементного клинкера (ПЦ), САК и гипса (Г) при соотношении компонентов ПЦ:САК:Г = 75:15:10 %.

2. Кварцевый песок Раменского горно-обогатительного комбината (РГОК) с модулем крупности $M_k = 3,1$, истинной плотностью 2,65 г/см³ и средней насыпной плотностью в уплотненном со-

стоянии 1565 кг/м³, соответствующий требованиям ГОСТ 6139-2003¹.

3. Золошлаковый отход, представляющий собой продукт высокотемпературной обработки минеральной части углей Рязанской ТЭЦ. Химический состав ЗШО показан в табл. 3. Из представленных данных видно, что по своей природе ЗШО является кислым, так как содержит большое количество SiO₂. Модуль основности ЗШО $M_o = 0,12$. При низком содержании СаО данный ЗШО относится к скрытоактивным золам. Перед введением в состав композиционного вяжущего ЗШО высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение часа.

4. В качестве воды затворения использована водопроводная вода, соответствующая требованиям ГОСТ 23732-2011².

Все компоненты, используемые в данном исследовании, местного для РФ происхождения.

С помощью метода рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре XDA-D8 Advance фирмы Bruker (ФРГ) был определен минералогический состав САК, рентгеновский спектр которого продемонстрирован на рис. 1.

¹ ГОСТ 6139-2003. Песок для испытаний цемента. Технические условия.

² ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов.

Табл. 1. Химический состав САЦ

Table 1. The SAC chemical composition

Содержание оксидов, % масс. / Oxide content, mass percent									
п.п.п* / LOI*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	S	TiO ₂	R ₂ O
0,35	10,31	22,07	5,48	55,55	2,34	3,9	—	—	—

Примечание: *п.п.п. — потери при прокаливании

Note: *LOI is loss on ignition.

Табл. 2. Характеристика САЦ

Table 2. The SAC characteristics

Удельная поверхность, см ² /г / Specific surface area, cm ² /g	Нормальная густота, % / Normal density, %	Равномерность изменения объема, мм, в кольце Ле Шателье / Soundness, mm, in Le Chatelier ring	Сроки схватывания, мин / Setting time, min		Прочность на сжатие, МПа / Compressive strength, MPa	
			Начало / Initial	Конец / Final	2 сут / days	28 сут / days
3650	27,0	6,5	35	60	22,4	48,5

Табл. 3. Химический состав использованного золошлакового отхода

Table 3. The chemical composition of used ASW

п.п.п / LOI	Содержание оксидов, масс. % / Oxide content, mass percent							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	R ₂ O
32...39,6	43...58	22...28	4...15	5...10	0,5...3	0,22	0,58...1,2	1,61

Файл 11CAK1SS; Съемка 11.02.2018 г. 12:11:10; Анод — Cu /
File 11CAK1SS; date and time: February 11, 2018, 12:11:10; copper anode

Рис. 1. Рентгенограмма САК

Fig. 1. Roentgenogram of sulphaaluminate clinker

Согласно данным рентгенофазового анализа минералогический состав клинкера представлен следующими минералами: основной минерал сульфогидрат алюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$), небольшое количество двенадцатикальциевого семиалюмината ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) и четырехкальциевого алюмоферрита ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), а также силикатной фазой – белитом ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$).

Методы. Свойства композиционных вяжущих определялись по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 30744-2001³, минеральный состав затвердевшего САЦ изучали с помощью метода рентгенофазового анализа, определение удельной поверхности цемента проводили методом воздухопроницаемости с использованием прибора ПМЦ-500⁴, микроструктуру затвердевших композиционных вяжущих изучали с помощью метода электронно-микроскопического анализа с использованием прибора JEOL JSM-35 CF (Япония).

Методология данного исследования включала изучение:

- влияния ЗШО на водопотребность композиционных вяжущих посредством определения нормаль-

ной густоты и на процесс загустевания цементного теста установлением сроков схватывания;

- формирования микроструктуры затвердевшей пасты композиционного вяжущего;
- влияния ЗШО на кинетику твердения САЦ посредством определения набора прочности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе использовались скрытоактивные низкокальциевые ЗШО, не обладающие самостоятельными вяжущими свойствами, для замены 10, 15, 20 и 50 % массы САЦ в составе композиционного вяжущего. Исследуемые составы композиционного вяжущего на основе САЦ и ЗШО представлены в табл. 4.

Влияние ЗШО на водопотребность и процесс загустевания цементного теста композиционных вяжущих

Экспериментальные результаты определения влияния добавки 10, 15, 20 и 50 % ЗШО на водопотребность и сроки схватывания композиционного вяжущего приведены в табл. 5 и на рис. 2.

Как видно из представленных результатов, введение ЗШО в состав САЦ повышает его водопотребность, что обусловлено повышенной адсорбционной способностью ЗШО. Имея тонкодисперсный

Табл. 4. Составы композиционного вяжущего на основе САЦ и золошлакового отхода**Table 4.** Compositions of composite binder based on SAC and ASW

Содержание / Content	САЦ / SAC	САЦ + 10 % ЗШО / SAC + 10 % ASW	САЦ + 15 % ЗШО / SAC + 15 % ASW	САЦ + 20 % ЗШО / SAC + 20 % ASW	САЦ + 50 % ЗШО / SAC + 50 % ASW
Количество ЗШО, % / ASW content	0	10	15	20	50
Номера составов / Composition No.	No. 1 (контрольный) / (reference)	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5

Табл. 5. Водопотребность и сроки схватывания исследуемых вяжущих композиций**Table 5.** Water demand and setting time of binder mixtures

Свойства / Properties	Составы композиционных вяжущих / Binder mixture compositions				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Нормальная густота, % / Normal density, %	27	28	29	30	31
Сроки схватывания / Setting time:					
Начало схватывания, мин / Initial set, min	35	25	30	35	35
Конец схватывания, мин / Final set, min	60	60	65	65	55

Рис. 2. Сроки схватывания исследуемых составов**Fig. 2.** Setting time of binding mixture

состав, в котором размер сферических частиц колеблется от нескольких микрон до 30 мкм, а частицы неправильной формы имеют размеры 50...60 мкм, ЗШО формирует вокруг своих частиц водные пленки в межзерновом пространстве. Поэтому для получения равноподвижного цементного теста требуется большее количество воды, причем чем больше вводится ЗШО, тем больше водопотребность теста.

О существенном влиянии ЗШО на процессы загустевания цементного теста композиционных вяжущих говорить не приходится. Некоторое ускорение начала схватывания при введении 10 % ЗШО обусловлено возникновением большего количества непрочных коагуляционных контактов тонкодисперсных частиц ЗШО с начальными продуктами гидратации сульфоалюминатной составляющей

композиционного вяжущего, а именно с гексагональными кристаллогидратами AFm фазы при быстрой гидратации двенадцатикальциевого семиалюмината. При введении большого количества ЗШО в состав композиционного вяжущего происходит разбавление или большее распределение сульфоалюминатной составляющей по матрице композиционного вяжущего, поэтому первичные коагуляционные контакты не значительно влияют на процесс схватывания теста. Некоторое сокращение периода схватывания до 20 мин при введении 50 % ЗШО происходит за счет прогрессирующей потери подвижности вследствие перерастания большого количества коагуляционных контактов в прочные кристаллизационные между частицами ЗШО и гексагональными кристаллогидратами AFm фазы.

Формирование микроструктуры затвердевшей пасты композиционного вяжущего

Фазовый состав затвердевших композиционных вяжущих на основе САЦ и ЗШО изучался рентгенофазовым XDA-D8 Advance фирмы Bruker (Германия) и электронно-микроскопическим методом анализа JEOL JSM-35 CF (Япония).

Согласно данным рентгенофазового анализа кристаллизационная структура затвердевшего композиционного вяжущего образована гексагональными кристаллогидратами AFm фазы. В первые

минуты гидратации в твердеющей системе во всех составах образуются кристаллы алюминатных кристаллогидратов состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d = 1,43$; $0,716$; $0,372$; $0,356$; $0,288$ нм) в результате гидратации $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. В первые и во все последующие сутки твердения вплоть до 28 сут в образцах образуется кристаллогидрат состава $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d = 1,091$; $0,545$; $0,297$; $0,252$; $0,176$ нм), а также фиксируется образование моногидросульфоалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,892$; $0,446$; $0,399$; $0,286$; $0,245$ нм). Рентгеновские спектры затвердевшего цементного теста САЦ и композиционного вяжущего на его основе с добавкой ЗШО приведены на рис. 3 и 4.

Следует отметить отсутствие образования этtringита при твердении композиционного вяжущего. Это, видимо, обусловлено присутствием ЗШО, являющегося кислым и содержащим пониженное количество оксида кальция. Для активации такого ЗШО необходимо повышенное количество гидроксида кальция. Оттягивая на себя гидроксид кальция, образующийся при гидратации портландцементной составляющей САЦ, ЗШО начинает проявлять гидратационную активность, при этом влияя на гидратацию сульфоалюминатной составляющей САЦ, способствуя образованию моногидросульфоалюмината кальция. Проявляя гидравлическую активность, ЗШО при твердении образует слабо за-

Рис. 3. Рентгеновские спектры затвердевшей цементной пасты САЦ (28 сут твердения)

Fig. 3. X-ray of SAC samples (28 days of hardening)

кристаллизованные гидросиликаты кальция, о чем свидетельствует повышенное гало на рентгеновском спектре в области 26–44 2 θ (рис. 4).

Электронно-микроскопический анализ микро-структуры затвердевшей пасты САЦ подтверждает данные рентгенофазового анализа. Структура камня представлена гексагональными кристаллогидратами AFm фаз, которые образуют кристаллические сростки в различных направлениях. Межзерновое

и межкристаллитное пространство заполнено слабо закристаллизованными гидросиликатами кальция, которые также покрывают некоторые гексагональные кристаллогидраты (рис. 5). Структура композиционных вяжущих также представлена пластинчатыми гидросульфоалюминатами кальция и аморфной массой (рис. 6).

Аморфная масса полностью заполняет межкристаллитное пространство и покрывает исход-

Рис. 4. Рентгеновские спектры затвердевшей цементной пасты композиционного вяжущего с добавкой 20 % золошлакового отхода (28 сут твердения)

Fig. 4. X-ray of SAC samples containing 20 % of ASW (28-day hardening)

Примечание:

A — AFm фазы: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

B — слабо закристаллизованные гидросиликаты кальция;

C — моногидросульфоалюминат кальция:
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Note:

A — AFm phases: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

B — weakly crystallized calcium hydrosilicates;

C — calcium monohydrosulphoaluminate:
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Рис. 5. Микроструктура САЦ в возрасте 28 сут нормального твердения (РЭМ, увеличение $\times 1000$)

Fig. 5. Microstructure of hardened SAC at the age of 28 days of normal hardening (magnification is $\times 1000$)

Примечание:

С — моногидросульфoалюминат кальция:
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

D — аморфная гидратная оболочка

Note:

C — calcium monohydrosulphoaluminate:
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

D — amorphous hydrate shell

Рис. 6. Микроструктура композиционного вяжущего на основе САЦ с добавкой 20 % ЗШО в возрасте 28 сут нормального твердения (РЭМ, увеличение $\times 1000$)

Fig. 6. Microstructure of binder mixtures based on SCA with 20 % ASW additive at the age of 28 days of normal hardening (magnification is $\times 1000$)

ные зерна композиционного вяжущего, образуя гидратные оболочки. Из внешней части оболочки, обращенной в межзерновое пространство, растут игольчатые кристаллы (на рис. 6 область D). Подобное формирование структуры способствует образованию плотной затвердевшей цементной пасты, что будет содействовать формированию прочного цементного камня.

Кинетика твердения и прочность САЦ с добавкой золошлакового отхода

Влияние ЗШО на кинетику твердения САЦ изучали посредством определения набора прочности образцами композиционных вяжущих на основе САЦ и ЗШО при различной продолжительности твердения. В качестве наполнителя использовали кварцевый песок. Для сравнения были проведены испытания образцов из САЦ.

Экспериментальные образцы изготавливали из растворов (маркировка образцов ЦР) при соотношении вяжущее – песок (Вяз : П) = 1 : 3, при постоянном водовязущем отношении В/Вяз = 0,5 (где Вяз = САЦ + ЗШО или исходный САЦ) в соответствии с требованиями ГОСТ 30744-2001. Содержание ЗШО в образцах варьировалось в пределах от 0 до 50 % от массы композиционного вяжущего. Составы указанных растворов на основе САЦ с добавкой ЗШО приведены в табл. 6. Из каждого раствора формовали по 3 образца-балочки размером $40 \times 40 \times 160$ мм, которые после твердения в нормальных условиях испытывали на изгиб, а затем их половинки — на сжатие. Полученные результаты испытаний показаны в табл. 7 и на рис. 7 и 8.

Анализ кинетики нарастания прочности показывает, что введение ЗШО в количестве 10–20 % на кинетику твердения САЦ не оказывает существенно-

Табл. 6. Составы растворов на основе композиционного вяжущего

Table 6. Compositions of mortars based on binder mixture

Сырьевые материалы / Raw materials	Содержание ЗШО в растворных смесях, % от массы портландцемента / ASW content in mortar mixtures, Portland cement mass percent				
	0 (контрольный / reference)	10	15	20	50
	ЦР-1 / CM-1	ЦР-2 / CM-2	ЦР-3 / CM-3	ЦР-4 / CM-4	ЦР-5 / CM-5
Ц, г / Cement, g	450	405	382,5	360	225
П, г / Sand, g	1350	1350	1350	1350	1350
ЗШО, г / ASW, g	0	45	67,5	90	225
В, мл / Water, ml	225	225	225	225	225

Табл. 7. Прочностные свойства растворов на основе композиционного вяжущего

Table 7. Strength properties of mortars based on binder mixture

Номера составов / Composition No.	Предел прочности при изгибе, МПа / Ultimate bending strength, MPa					Предел прочности при сжатии, МПа / Ultimate compressive strength, MPa				
	1	3	7	14	28	1	3	7	14	28
ЦР-1 / CM-1	7,2	10,6	11,7	12,5	13,8	43,1	54,9	64,4	70,9	80,5
ЦР-2 / CM-2	7,0	10,5	12,3	13,1	13,4	43,2	52,3	63,5	67,3	78,5
ЦР-3 / CM-3	6,9	10,3	10,9	11,8	13,1	42,2	50,2	63,6	67,4	79,1
ЦР-4 / CM-4	5,35	11,54	11,9	12,4	12,6	35,8	42,5	58,2	60,7	79,6
ЦР-5 / CM-5	1,35	6,09	6,4	6,7	8,1	7,31	19,3	20,6	26,1	29,8

Рис. 7. Кинетика нарастания прочности при изгибе цементно-песчаных растворов на основе композиционных вяжущих (номера по табл. 6)

Fig. 7. Kinetics of bending strength rise for Portland cement mortars containing various ASW amount (see numbers in Table 6)

Рис. 8. Кинетика нарастания прочности при сжатии цементно-песчаного раствора на основе композиционных вяжущих (номера по табл. 6)

Fig. 8. Kinetics of compressive strength rise for Portland cement mortars containing various ASW amount (see numbers in Table 6)

го влияния. Нарастание прочности происходит плавно без значительных спадов прочности, которые можно было бы ожидать при образовании метастабильных гексагональных кристаллогидратов алюминатов и сульфоалюминатов кальция. Подобное нарастание прочности без перекристаллизационных процессов происходит и в композиционных вяжущих, содержащих 50 % ЗШО.

Из приведенных в табл. 7 и на рис. 7 и 8 экспериментальных результатов следует, что введение ЗШО до 20 % не приводит к существенному снижению прочности растворов на основе композиционных вяжущих. В первые сутки твердения (1–7 сут) прочность у композиционного состава с 20 % ЗШО на 17–22 % ниже контрольного бездобавочного САЦ, но в марочном возрасте прочность композиционного вяжущего достигает значений контрольного состава.

Замена значительной доли САЦ (до 50 %) в составе композиционного вяжущего золошлаковым отходом приводит к снижению прочности. Это можно объяснить низкой гидравлической активностью кислых ЗШО. Для их активации в таких композиционных вяжущих не хватает гидроксида кальция, что приводит к медленному набору прочности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что введение добавки ЗШО к сульфоалюминатному цементу повышает водопотребность композиционного вяжущего, однако при этом не приводит к загустеванию твердеющей пасты. Для снижения водопотребности композиционных вяжущих на основе САЦ и ЗШО необходимо вводить пластифицирующие добавки, что требует дополнительных исследований.

2. Фазовый состав продуктов гидратации композиционных вяжущих из САЦ и ЗШО представлен гексагональными AFm фазами гидроалюминатов и моногидросульфоалюминатов кальция, которые образуют кристаллический каркас в твердеющей системе. По данным микроскопических исследований формирование плотной структуры твердеющей пасты происходит за счет заполнения межзернового и межкристаллитного пространства слабо закристаллизованными гидросиликатами кальция.

3. Введение в состав композиционного вяжущего ЗШО не оказывает влияние на кинетику их твердения. Также введение ЗШО до 20 % не приводит к значительному снижению прочности растворов на основе композиционных вяжущих, поэтому такое количество добавки ЗШО может быть рекомендовано для замены части САЦ. Замена существенной доли САЦ до 50 % в составе композиционного вяжущего золошлаковым отходом не может быть рекомендована на данном этапе исследования из-за снижения прочности, что дает основание для дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивашина М.А., Кривобородов Ю.Р. Использование отходов промышленности в технологии сульфоалюминатного клинкера // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 1 (182). С. 22–24.
2. Баженова С.И., Алимов Л.А. Высококачественные бетоны с использованием отходов промышленности // Вестник МГСУ. 2010. № 1. С. 226–230.
3. Ngo Van Toan. Research on the production of high-strength concrete using fine sand and mineral additives mixed with activated blast-furnace slag and rice husk ash // Journal Building Materials — Environment. 2012. No. 4. Pp. 36–45.
4. Lam Van Tang, Bulgakov B., Aleksandrova O., Anh N.P. Effect of rice husk ash on hydrotechnical concrete behavior // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 365. P. 032007. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032007
5. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. Состав, свойства и применение специальных цементов // Технологии бетонов. 2014. № 2 (91). С. 8–11.
6. Танг Ван Лам, Хунг Н.С., Булгаков Б.И., Александрова О.В., Ларсен О.А., Орехова А.Ю. и др. Использование золошлаковых отходов в качестве дополнительного цементирующего материала // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 8. С. 19–27. DOI: 10.12737/article_5b6d58455b5832.12667511
7. Кривобородов Ю.Р., Бурлов И.Ю. Свойства расширяющегося цемента в зависимости от параметров производств // Сухие строительные смеси. 2015. № 2. С. 39–41.
8. Танг Ван Лам, Булгаков Б.И., Александрова О.В., Ларсен О.А. Возможность использования зольных остатков для производства материалов строительного назначения во Вьетнаме // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 6. С. 6–12. DOI: 10.12737/article_5926a059214ca0.89600468.

9. Wu K., Shi H., Guo X. Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production // *Waste Management*. 2011. Vol. 31. Issue 9–10. Pp. 2001–2008. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.04.022
10. Aranda M.A.G., De la Torre A.G. Sulfoaluminate cement. Eco-efficient concrete. 2013. Pp. 488–522. DOI: 10.1533/9780857098993.4.488
11. Кривобородов Ю.Р., Бурлов А.Ю., Бурлов И.Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // *Строительные материалы*. 2009. № 2. С. 44–45.
12. Qian G.R., Shi J., Cao Y.L., Xu Y.F., Chui P.C. Properties of MSW fly ash–calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 152. Issue 1. Pp. 196–203. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.118
13. Luz C.A., Rocha J.C., Cheriaf M., Pera J. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 136. Issue 3. Pp. 837–845. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.020
14. Martin L.H., Winnefeld F., Tschopp E., Müller C.J., Lothenbach B. Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement // *Cement and Concrete Research*. 2017. Vol. 95. Pp. 152–163. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.030
15. García-Maté M., De la Torre A.G., León-Reina L., Aranda M.A., Santacruz I. Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash // *Cement and Concrete Research*. 2013. Vol. 54. Pp. 12–20. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.07.010
16. Chen I.A., Juenger M.C. Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers // *Cement and Concrete Composites*. 2012. Vol. 34. Issue 8. Pp. 893–902. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.04.006
17. Фурутин М.С. Свойства сульфоалюминатного цемента с добавкой доменного гранулированного шлака // *Химия и химическая технология в XXI веке* : мат. XIX Междунар. науч.-практ. конф. студ. и мол. уч. им. проф. Л.П. Кулева, 21–24 мая 2018, г. Томск. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2018. С. 155–156.
18. Samchenko S., Krivoborodov Y., Burlov I., Krivoborodova S. Sulfoaluminate cements based on technogenic waste // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2018, Section: 26. Green Buildings Technologies and Materials. 2018. Vol. 18. Pp. 341–348. DOI: 10.5593/sgem2018/6.3/S26.045
19. Tang Van Lam, Bulgakov B., Bazhenova S., Aleksandrova O., Anh Ngoc Pham, Tho Dinh Vu. Effect of rice husk ash and fly ash on the workability of concrete mixture in the high-rise construction // *E3S Web of Conferences*. 2018. Vol. 33. P. 02029. DOI: 10.1051/e3sconf/20183302029
20. Танг Ван Лам, Булгаков Б.И., Александрова О.В., Ларсен О.А., Нго Суан Хунг, Ха Хоа Ки и др. Влияние золы рисовой шелухи на свойства гидротехнических бетонов // *Вестник МГСУ*. 2018. Т. 13. Вып. 6 (117). С. 768–777. DOI: 10.22227/1997-0935.2018.6.768-777
21. Pera J., Ambroise J. New applications of calcium sulfoaluminate cement // *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. Issue 4. Pp. 671–676. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.10.019
22. Bernardo G., Telesca A., Valenti G.L. A porometric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages // *Cement and Concrete Research*. 2006. Vol. 36. Issue 6. Pp. 1042–1047. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.02.014
23. Samchenko S.V., Zorin D.A. Use sulfoferritic cements in construction // *E3S Web of Conferences*. 2018. Vol. 33. P. 02070. DOI: 10.1051/e3sconf/20183302070
24. Самченко С.В., Бурлов И.Ю., Бурьгин И.В. Получение специальных цементов раздельным помолотом на ОАО «Подольск-Цемент» // *Вестник БГТУ*. 2005. № 10. С. 266–269.
25. Michel M., Georgin J.F., Ambroise J., Péra J. The influence of gypsum ratio on the mechanical performance of slag cement accelerated by calcium sulfoaluminate cement // *Construction and Building Materials*. 2011. Vol. 25. Issue 3. Pp. 1298–1304. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.09.015
26. Wang W., Wang X., Zhu J., Wang P., Ma C. Experimental investigation and modeling of sulfoaluminate cement preparation using desulfurization gypsum and red mud // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. Issue 3. Pp. 1261–1266. DOI: 10.1021/ie301364c
27. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М. : Стройиздат, 1986. 208 с.
28. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 120 с.
29. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров. М. : ВНИИЭСМ, 1991. 55 с.
30. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. М. : МГСУ, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. 284 с. URL: <http://www.iprbookshop.ru/49874>
31. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М. : МИКХиС, 2007. 301 с.
32. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. 154 с.

Поступила в редакцию 16 апреля 2019 г.

Принята в доработанном виде 6 мая 2019 г.

Одобрена для публикации 29 июля 2019 г.

ОБ АВТОРАХ: **Танг Ван Лам** — магистр технических наук; **Ханойский горно-геологический университет**; Вьетнам, Ханой, Бак Ту Лиен, 18 Фо иен, Дык Тханг; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; РИНЦ Author ID: 3214-6263, Scopus: 57201185702, Researcher ID: G-2948-2018, ORCID: 0000-0002-4857-835X; lamvantang@mgsu.ru;

Нгуен Зоан Тунг Лам — магистр кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов; аспирант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; nguyendoantunglam1995@mgsu.ru;

Светлана Васильевна Самченко — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; РИНЦ Author ID: 653449, Scopus: 56575166100, Researcher ID: E-9534-2017, ORCID: 0000-0002-3523-593X; samchenkosv@mgsu.ru.

REFERENCES

1. Ivashina M.A., Krivoborodov Yu.R. The use of industrial waste in sulfoaluminate clinker technology. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2017; 31(1):182:22-24. (rus.).
2. Bazhenova S.I., Alimov L.A. High-quality concretes using industrial waste. *Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]*. 2010; 1:226-230. (rus.).
3. Ngo Van Toan. Research on the production of high-strength concrete using fine sand and mineral additives mixed with activated blast-furnace slag and rice husk ash. *Magazine Building Materials — Environment*. 2012; 36-45.
4. Tang Van Lam, Bulgakov B., Aleksandrova O., Anh N.P. Effect of rice husk ash on hydrotechnical concrete behavior. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 365:032007. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032007
5. Kuznetsova T.V., Krivoborodov Yu.R. Composition, properties and use of special cements. *Concrete Technology*. 2014; 2(91):8-11. (rus.).
6. Tang Van Lam, Hung N.X., Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V., Larsen O.A., Orekhova A.Yu. et al. The use of ash and slag waste as an additional cementing material. *Bulletin of BSTU V.G. Shukhov*. 2018; 8:19-27. DOI: 10.12737/article_5b6d58455b5832.12667511 (rus.).
7. Krivoborodov Yu.R., Burlov I.Yu. Properties of expanding cement depending on the parameters of production. *Dry Building Mixes*. 2015; 2:39-41. (rus.).
8. Tang Van Lam, Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V., Larsen O.A. The possibility of using ash residues for the production of building materials in Vietnam. *Bulletin of BSTU V.G. Shukhov*. 2017; 6:6-12. DOI: 10.12737/article_5926a059214ca0.89600468 (rus.).
9. Wu K., Shi H., Guo X. Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production. *Waste Management*. 2011; 31(9-10):2001-2008. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.04.022
10. Aranda M.A.G., De la Torre A.G. *Sulfoaluminate cement. Eco-efficient concrete*. 2013; 488-522. DOI: 10.1533/9780857098993.4.488
11. Krivoborodov Yu.R., Burlov A.Yu., Burlov I.Yu. The use of secondary resources for the production of cements. *Construction materials*. 2009; 2:44-45. (rus.).
12. Qian G.R., Shi J., Cao Y.L., Xu Y.F., Chui P.C. Properties of MSW fly ash-calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 152(1):196-203. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.118
13. Luz C.A., Rocha J.C., Cheriaf M., Pera J. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; 136(3):837-845. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.020
14. Martin L.H., Winnefeld F., Tschopp E., Müller C.J., Lothenbach B. Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*. 2017; 95:152-163. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.030
15. García-Maté M., De la Torre A.G., León-Reina L., Aranda M.A., Santacruz I. Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2013; 54:12-20. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.07.010
16. Chen I.A., Juenger M.C. Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-

belite cement clinkers. *Cement and Concrete Composites*. 2012; 34(8):893-902. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.04.006

17. Furutin M.S. Properties of sulfoaluminate cement with the addition of granulated blast furnace slag. *Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the XIX International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after Professor P.L. Kuljov, May 21-24, 2018, Tomsk*. Tomsk, publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2018; 155-156. (rus.).

18. Samchenko S., Krivoborodov Y., Burlov I., Krivoborodova S. Sulfoaluminate cements based on technogenic waste. *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2018, Section: 26. Green Buildings Technologies and Materials*. 2018; 18:341-348. DOI: 10.5593/sgem2018/6.3/S26.045

19. Tang Van Lam, Bulgakov B., Bazhenova S., Aleksandrova O., Anh Ngoc Pham, Tho Dinh Vu. Effect of rice husk ash and fly ash on the workability of concrete mixture in the high-rise construction. *E3S Web of Conferences*. 2018; 33:02029. DOI: 10.1051/e3sconf/20183302029

20. Tang Van Lam, Bulgakov B.I., Alexandrova O.V., Larsen O.A., Ngo Xuan Hung, Ha Hoa Ki, Melnikova A.I. Effect of rice husk ash on the properties of hydraulic concretes. *Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]*. 2018; 13(6):117:68-777. DOI: 10.22227/1997-0935.2018.6.768-777 (rus.).

21. Pera J., Ambroise J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*. 2004; 34(4):671-676. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.10.019

22. Bernardo G., Telesca A., Valenti, G.L. A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages. *Cement and Concrete Research*. 2006; 36(6):1042-1047. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.02.014

23. Samchenko S.V., Zorin D.A. Use sulfoferritic cements in construction. *E3S Web of Conferences*. 2018; 33:02070. DOI: 10.1051/e3sconf/20183302070

24. Samchenko S.V., Burlov I.Yu., Burygin I.V. Obtaining special cements by separate grinding at JSC "Podolsk Cement". *Bulletin of BSTU*. 2005; 10:266-269. (rus.).

25. Michel M., Georgin J.F., Ambroise J., Péra J. The influence of gypsum ratio on the mechanical performance of slag cement accelerated by calcium sulfoaluminate cement. *Construction and Building Materials*. 2011; 25(3):1298-1304. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.09.015

26. Wang W., Wang X., Zhu J., Wang P., Ma C. Experimental investigation and modeling of sulfoaluminate cement preparation using desulfurization gypsum and red mud. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013; 52(3):1261-1266. DOI: 10.1021/ie301364c

27. Kuznetsova T.V. *Aluminate and sulfoaluminate cements*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986; 208. (rus.).

28. Samchenko S.V. *Sulfated calcium aluminoferrites and cements based on them*. Moscow, RKHTU im. D.I. Mendeleev Publ., 2004; 120. (rus.).

29. Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V. *Physico-chemical properties of sulfated clinkers*. Moscow, VNIIESM Publ., 1991; 55. (rus.).

30. Samchenko S.V. *The formation and genesis of the structure of cement stone*. Moscow, MGSU, IP Air Media, EBS DIA Publ., 2016; 284. URL: <http://www.iprbookshop.ru/49874> (rus.).

31. Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. *Microscopy of cement production materials*. Moscow, MIKHS Publ., 2007; 301. (rus.).

32. Samchenko S.V. *The role of ettringite in the formation and genesis of the structure of stone of special cements*. Moscow, RCTU them. D.I. Mendeleev Publ., 2005; 154. (rus.).

Received April 16, 2019.

Adopted on May 6, 2019.

Approved for publication July 29, 2019.

B I O N O T E S : **Tang Van Lam** — Master of Engineering; **Hanoi University of Mining and Geology**; 18 Pho Yen, Duc Thang, Bac Tu Liem, Ha Noi, Vietnam; postgraduate student of the Department Technology of Binders and Concretes; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; РИНЦ Author ID: 3214-6263, Scopus: 57201185702, Researcher ID: G-2948-2018, ORCID: 0000-0002-4857-835X; lamvantang@mgsu.ru;

Nguyen Doan Tung Lam — master of the Department Technology of Binders and Concretes; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; nguyendoantunglam1995@mgsu.ru;

Svetlana V. Samchenko — Doctor of Technical Science, Professor, Professor of the Department Technology of Binders and Concretes; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; RISC Author ID: 653449, Scopus: 56575166100, Researcher ID: E-9534-2017, ORCID: 0000-0002-3523-593X; samchenkosv@mgsu.ru.