

**Владимир Александрович ГРЕЧУХИН**,  
заместитель декана факультета  
транспортных коммуникаций,  
старший преподаватель кафедры  
"Мосты и тоннели"  
Белорусского национального  
технического университета

**Генрих Деонисьевич ЛЯХЕВИЧ**,  
доктор технических наук, профессор  
кафедры "Мосты и тоннели"  
Белорусского национального  
технического университета

## **ПРЕДПОСЫЛКИ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК В БЕТОННЫЕ СМЕСИ**

### **PREREQUISITES FOR USING CLAY MINERALS AND ORGANIC SUBSTANCES AS ADDITIVES IN CONCRETE MIXES**

*В статье дан обзор литературных источников по вопросу применения масла и бентонита в качестве добавок, снижающих водопоглощение и водопроницаемость бетона. Рассмотрена возможность применения в качестве комплексной добавки к бетонным смесям отработанной глины масляного производства.*

*This article presents the review of the literature concerning application of oil and bentonite as the additives reducing water absorption and water permeability of concrete. The possibility of using waste clay of oil production as a complex additive to concrete mixes has been considered.*

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Особенностью эксплуатации мостовых конструкций является постоянное воздействие на них агрессивных реагентов, что приводит к преждевременной потере ими эксплуатационных свойств. Результаты проведенных обследований мостовых сооружений свидетельствуют об увеличении количества дефектов, снижающих грузоподъемность и долговечность. Агрессивная среда проникает в структуру бетона по порам и капиллярам, что приводит к его разрушению [1].

По данным академика А. А. Байкова [2], наибольшую опасность для бетонных конструкций представляет действие воды, усиленное растворенными в ней солями. В связи с этим особую актуальность приобретает задача повышения устойчивости бетона к агрессивному воздействию окружающей среды. Одним из путей является введение добавок, создающих первичную защиту.

Исследованиями [3] доказано, что повышение плотности замедляет проникание хлоридов и кислорода в бетон, улучшает его защитные свойства. Расчетами установлено, что коррозия не развивается, если коэффициент диффузии кислорода в бетоне не превышает  $1 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с, а коэффициент диффузии хлоридов менее  $1 \times 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с.

Добавки могут вводиться за счет предварительной гидрофобизации цемента. Общие теоретические представления о создании на цементных зернах адсорбционных пленок, обладающих гидрофобными свойствами, основываются на работах П. А. Ребиндера [4]. В [5] регламентируется применение следующих добавок: бентонитовой глины (БГ) (ТУ 39-043 и ТУ 39-01-08-658) и битумной эмульсии (БЭ).

#### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К БЕТОННЫМ СМЕСЯМ**

Авторы Г. И. Горчаков, М. М. Капкин, Б. Г. Скрамтаев и другие [6–10] отмечают положительное влияние добавок глинистых минералов, вводимых в количестве 0,1 %–5,0 % от массы цемента, на структурообразование

бетона [8], в качестве пластифицирующих и уплотняющих добавок [9], на повышение водонепроницаемости в 3–4 раза и морозостойкости бетона [6, 7, 10], на снижение водопоглощения, капиллярного подсоса, на повышение стойкости к воздействию агрессивной среды [6, 7], на увеличение плотности и снижение величины общей пористости [10]. Введение в бетонную смесь глинистых минералов снижает напряжения, возникающие при повышении температуры твердения, особенно на начальных этапах, не изменяя последовательности происходящих при этом физико-химических процессов.

Анализ [6–10] показал, что добавки глинистых минералов в количестве 0,1 %–5,0 % от массы цемента повышают водонепроницаемость и морозостойкость бетона, снижают водопоглощение.

#### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К БЕТОННЫМ СМЕСЯМ**

В качестве гидрофобизирующего поверхностно-активного вещества в состав бетонной смеси предлагается вводить техническое пальмовое масло [11], техническое растительное масло [12, 13]. НИИЦ (Научно-исследовательский институт цемента, г. Подольск, Россия) была разработана композиция синтетической добавки, представляющей собой раствор высокомолекулярных жирных кислот в минеральном масле (1:2) при использовании кубовых остатков. При оптимальном содержании ПАВ и режиме измельчения гидрофобный цемент с этой добавкой равноценен по показателям прочности и срокам схватывания исходному цементу без ПАВ.

Для повышения устойчивости бетона воздействию природной агрессивной среды предлагается вводить в качестве добавки модифицированную битумную эмульсию или битум в количестве 1,0 %–1,5 % от массы песка, при этом улучшаются гидрофобность и водонепроницаемость [14].

Применение коллоидной парафиновой пасты и пасты, в состав которой входят парафин, отработанное индустриальное масло, моноэтаноламид синтетических

жирных кислот и вода в качестве добавки для внутренней гидрофобизации бетона и пластификации бетонных смесей, снижает водопоглощение и сохраняет морозостойкость и прочность бетона на сжатие [15].

В. И. Соловьевым [16] рассмотрены вопросы введения в бетонные смеси недефицитных и дешевых гидрофобизирующих добавок, в состав которых входят отходы нефтехимической промышленности. В ходе экспериментов и производственных испытаний показано, что эти добавки увеличивают сопротивляемость бетона к воздействию воды и агрессивных растворов. С этими добавками на 12 предприятиях Москвы, Караганды, Темиртау, Алма-Аты, Семипалатинска, Ерментау и других в разное время выпущено более 300 тыс. м<sup>3</sup> бетона [16].

Одним из примеров применения таких добавок является построенный в XIV веке Карлов мост через реку Влтаву в Праге. Для его сооружения был применен бетон на известковом вяжущем с добавкой куриных яиц, которые по своему составу являются прямой водной эмульсией олеина и других жиров, обеспечивающей гидрофобные свойства бетону [16].

Анализ источников [6–16] показывает целесообразность применения для гидрофобизации и повышения водонепроницаемости бетона добавок бентонита, битума, вторичных продуктов нефтепереработки и других органических соединений.

Использование в бетонных смесях бентонита обеспечивает повышение водонепроницаемости, а органических добавок — улучшение гидрофобных свойств бетона.

В связи с выполненным анализом работ [6–16], авторы предлагают использовать комплексную добавку к бетонным смесям — отработанную глину масляного производства (ОГМП), которая включает как бентонитовую глину, так и органические вещества — высокомолекулярные углеводороды и небольшое количество смол.

В качестве объекта исследований использовались образцы отработанной глины масляного производства (ОГМП-1 и ОГМП-2) Новополоцкого нефтеперерабатывающего завода.

В процессе исследований решены следующие задачи:

а) изучены физико-химические свойства и характеристики отработанной глины масляного производства (таблица 1).

Следует отметить способность образцов отработанной глины при соотношениях с водой в интервале от 1:0,1 до 0,5:1 масс. частей образовывать суспензию. Отработанная глина имеет полную совместимость в интервале от 1:0,1 до 0,1:1 масс. частей со строительными битумами марок БН 70/30 и БН 90/10 с образованием однородной массы, а также практически отсутствие набухаемости при температуре 20 °С;

б) проведен технический и элементный анализ образцов 1 и 2 (соответственно):

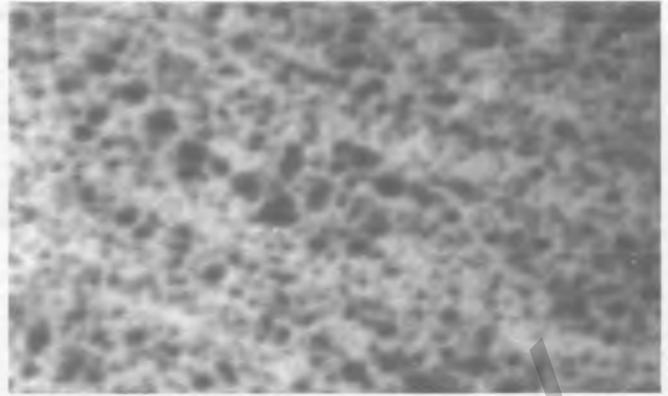


Рис. 1. Микроскопическое исследование отработанной глины (образец 1)

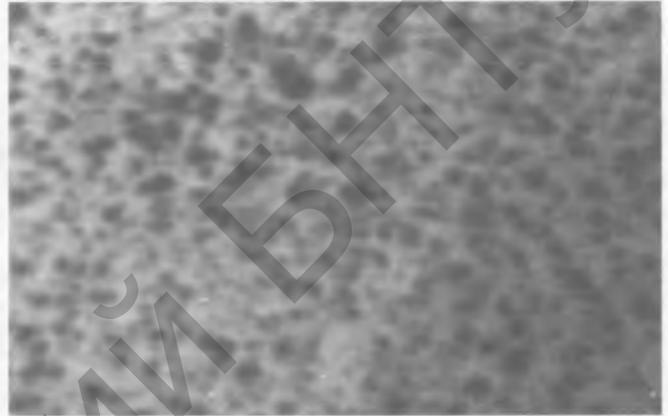


Рис. 2. Микроскопическое исследование отработанной глины (образец 2)

— технический анализ, % масс.: влажность  $W^a$  — 1,43 и 0,96; зольность  $A^c$  — 61,85 и 59,12; сера  $S^a_{\text{общ}}$  — 0,34 и 0,37; летучие вещества  $V^r$  — 42,45 и 43,70;

— элементный анализ, % масс.: углерод  $C^r$  — 87,48 и 87,36; водород  $H^r$  — 9,82 и 9,74; сера  $S^r_{\text{орг}}$  — 0,74 и 0,82; азот  $N^r$  — 1,15 и 1,23; кислород  $O^r$  — 0,81 и 0,85; — атомное отношение  $H/C$  — 1,347 и 1,338.

Из данных следует, что бентонитом сорбированы высокомолекулярные органические соединения, для которых характерно относительно низкое содержание водорода; в) проведено микроскопическое исследование отработанной глины.

Методом оптической микроскопии исследованы образцы отработанной глины (рис. 1, 2). На фотографии (увеличение 400-кратное) дисперсная фаза — частицы глины с сорбированными смолами и полициклическими соединениями изображены черными образованиями, дисперсионная среда; углеводороды — более светлый фон. Образцы ОГ (см. рис. 1, 2) характеризуются равномерным распределением агрегатов глины, при этом размеры агрегатов для двух образцов близки между собой.

Анализ рис. 1, 2 показал, что высокомолекулярные органические соединения, извлеченные из масел, практически равномерно распределены в глине. Благодаря

Таблица 1. Физико-химические свойства отработанной глины

Наименование показателей	Отработанная глина	
	Образец 1	Образец 2
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,8942	1,8456
Диэлектрическая проницаемость, $E_{800}$	24,5	18,1

Таблица 2. Составы бетонной смеси и физико-механические свойства бетона

Номер состава	Компоненты, кг/м <sup>3</sup>			Добавка ОГМП, % от цемента	Прочность на сжатие $R_b$ , МПа	Водонепроницаемость, МПа
	Цемент	Песок	Щебень			
1	460	455	1110	Без добавки (контроль)	48,2	0,25
2	460	455	1110	0,1	52,2	0,27
3	460	455	1110	0,2	53,4	0,30
4	460	455	1110	0,5	53,3	0,40
5	460	455	1110	1,0	52,3	0,55
6	460	455	1110	1,5	47,9	0,65
7	460	455	1110	2,0	44,2	0,75

высокой удельной поверхности образцов глин, составляющей 20–30 м<sup>2</sup>/г, сорбировано значительное количество полициклических углеводородов ароматического характера, а также асфальтосмолистых веществ, которые гидрофобизируют глины;

г) в результате определения группового химического состава получены следующие данные для образцов 1 и 2 соответственно.

Углеводороды: 94,1 % и 94,6 % (в том числе метано-нафтеновые — 23,8 % и 20,6 %, моноциклоароматические — 22,1 % и 23,7 %, бициклоароматические — 24,5 % и 26,2 %, полициклоароматические — 23,7 % и 24,1 %), смолы — 5,9 % и 5,4 %;

д) установлены кислородсодержащие функциональные группы органической массы и их количество, мг КОН/г, соответственно: карбоксильных — СООН — 1,25 и 1,27 мг; сложноэфирных — RCOOH — 2,14 и 2,31 мг; карбонильных — С = О — 3,86 и 3,78 мг; гидроксильных — ОН — 5,07 и 6,12 мг.

Большое содержание гидроксильных групп как в ОМ-1, так и в ОМ-2, по мнению авторов, связано с условиями хранения и транспортирования ОГ в присутствии кислорода воздуха и каталитического действия глины.

Из приведенных данных следует, что благодаря высокой удельной поверхности бентонита им сорбировано значительное количество углеводородов ароматического характера. Высокомолекулярные органические соединения, для которых характерно относительно низкое содержание водорода, практически равномерно распределены в глине.

Полученные данные свидетельствуют о значительном содержании парафинафтеновых углеводородов в органической массе.

Выполненные исследования дают возможность прогнозировать использование отработанной глины в качестве добавки к бетонным смесям.

Согласно теории гидрофобизации цемента, разработанной М. И. Хигеровичем, на поверхности цементных зерен образуются молекулярно-адсорбционные пленки из ориентированных асимметрично-полярных молекул, обращенных углеводородными гидрофобными радикалами наружу. Благодаря сетчатому строению пленок цемент сохраняет способность твердеть при перемешивании с водой. Получаемый цемент при хранении в течение 3–6 месяцев в насыщенной влагой среде увеличивается в массе всего на 2,5 %–3,5 %, а обыкновенный — на 6,0 %–14,0 %. Гидрофобные цементы не слеживаются при хранении, а конструкции с их использованием имеют пониженную водопроницаемость, меньшее капиллярное всасывание и водопоглощение.

В основу проводимых автором исследований была положена гипотеза о том, что гидрофобизация цементного камня и бетона вызывается адсорбцией органической массы на поверхности частиц цемента и регулированием физико-механических процессов в бетонной смеси, а водонепроницаемость бетона повышается за счет высокой дисперсности бентонита, позволяющей производить более глубокое фракционирование компонентов бетонной смеси. Высокодисперсные частицы заполняют промежутки между более крупными частицами цемента, перекрывая сечение пор и капилляров и не снижая прочностные показатели.

Предварительные экспериментальные исследования подтвердили возможность использования ОГМП в бетонных смесях.

Для исследований использовали:

— цемент ПЦ-Д0 ОАО "Красносельскстройматериалы" (М500 без минеральных добавок) по ГОСТ 10178-85 с тонкостью помола 93,20 %, истинной плотностью 3,17 г/см<sup>3</sup> и величиной удельной поверхности 2450 см<sup>2</sup>/г;

— щебень фракции 5–20 мм по ГОСТ 8267-93;

— песок для строительных работ по ГОСТ 8736-93 (ОАО "Нерудпром") с модулем крупности  $M_k = 2,46$  и насыпной плотностью 1,602 г/см<sup>3</sup>;

— воду по ГОСТ 23732-79.

Для введения добавки в бетонную смесь была разработана специальная методика. Предварительно гидрофобизирующую поверхностно-активную добавку ОГМП вводили в цемент и получали гидрофобный цемент. Затем при постоянном перемешивании вводили компоненты бетонной смеси, после достижения однородности смесь заполняли формы размерами 15x15x15 см с вибрированием на вибростол. Образцы в течение 28 суток хранили во влажных условиях.

Водонепроницаемость образцов определяли по ГОСТ 12730.3-84, прочность — по ГОСТ 10180-90.

Составы бетонной смеси и физико-механические свойства бетона приведены в таблице 2. Водоцементное отношение принято равным 0,45.

Из данных таблицы 2 видно, что оптимальным является введение отработанной глины в количестве от 0,1 % до 1,5 % масс. от цемента (составы 2–6). В предлагаемом диапазоне водонепроницаемость составляет 0,27–0,65 МПа (повышение в 1,08–2,6 раза по сравнению с бездобавочными образцами), при сохранении показателей по прочности на сжатие 47,9–53,4 МПа, значения которых имеют максимальный разброс от контрольных образцов в 1,11 раза. При дальнейшем

увеличении количества вводимой добавки тенденция повышения водонепроницаемости практически сохраняется, однако одновременно происходит снижение прочности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 В научных и нормативно-технических источниках показано широкое использование бентонитовой глины и органических веществ, а именно масла, битума, парафина и других в бетонных смесях для улучшения свойств бетона. Введение бентонита повышает водонепроницаемость, а органические вещества гидрофобизируют, что в итоге увеличивает морозостойкость бетона.
- 2 Проведенные исследования подтверждают возможность использования отработанной глины для повышения водонепроницаемости бетона при сохранении показателей по прочности. В связи с этим авторы предлагают использовать комплексную добавку — отработанную глину масляного производства Новополоцкого нефтеперерабатывающего завода, содержащую бентонит и органические вещества.
- 3 Проведенные предварительные исследования и анализ литературных источников свидетельствуют о необходимости дальнейшего изучения влияния отработанной глины масляного производства на свойства бетонной смеси и бетона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, Ф. М. Оценка воздействий внешней среды на бетон в нормативных документах / Ф. М. Иванов, Н. К. Розенталь // Бетон и железобетон. — 1990. — № 11. — С. 42–44.
2. Байков, А. А. Теория твердения цементных растворов. Собрание трудов / А. А. Байков. — М.: Издательство АН СССР, 1948, т. 5. — С. 126–166.
3. Розенталь, Н. К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости : автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.23.05 / Н. К. Розенталь. — М., 2005. — 36 с.: ил.
4. Ребиндер, П. А. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ / П. А. Ребиндер [и др.]: VI Междун. конгр. по химии цемента (Москва, сентябрь 1974), т. II. кн. 1. — М.: Стройиздат. — С. 58–64.
5. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия: ГОСТ 26633-91. — Введ. 01.01.1992. — М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1992.
6. Горчаков, Г. И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Г. И. Горчаков, М. М. Капкин, Б. Г. Скрамтаев. — М.: Стройиздат, 1965. — 195 с.
7. Яцына, В. Н. Влияние кальциевых черкасских бентонитов, обработанных содой, на водонепроницаемость бетона: дис. ... канд. тех. наук / В. Н. Яцына. — Киев, 1962.
8. Бондарь, Е. И. Интенсификация процессов твердения портландцементов малыми добавками глинистых минералов: дис. ... канд. тех. наук.: 05.17.11 / Е. И. Бондарь. — Киев, 1985. — 227 с.
9. Шумаков, М. И. Опыт применения бентонитов как пластифицирующих и уплотняющих добавок / М. И. Шумаков // Промышленное строительство. — 1971. — № 8. — С. 11–13.
10. Комплексная добавка для бетонов и цементных растворов. Российская Федерация: заявка. 2276660 / Р. А. Логвинов; рег. номер заявки 2004123703/03, дата публикации 20.05.2006.
11. Камара, Абдулай. Мелкозернистые бетоны с модификатором на основе технического пальмового масла: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.23.05 / Абдулай Камара; Моск. гос. строит. ун-т. — М., 2001. — 21 с.
12. Мануйлова, Е. Н. Декоративные бетоны, модифицированные техническим растительным маслом: автореф. дис. ... канд. тех. наук.: 05.23.05 / Е. Н. Мануйлова; Моск. гос. строит. ун-т. — М., 1995. — 26 с.: ил.
13. Научно-технические разработки России. Информационный листок № 19-056-02. Раздел НИТ: Бетоны. Строительные растворы, смеси, составы. Модификация бетона техническим растительным маслом. 2002.
14. Бушнева, Е. Ю. Цементные растворы и бетоны с добавками модифицированных битумных эмульсий: автореф. дис. ... канд. тех. наук.: 05.17.11 / Е. Ю. Бушнева. — М., 2005. — 16 с.: ил.
15. Попов, О. Р. Бетоны с добавкой коллоидной парафиновой пасты для транспортного строительства : автореф. дис. ... канд. тех. наук.: 05.23.05 / О. Р. Попов; Моск. гос. ун-т путей сообщения (МИИТ). — М., 1995. — 23 с.: ил.
16. Соловьев, В. И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками: монография / В. И. Соловьев. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1990. — 110 с.: ил.

Статья поступила в редакцию 10.05.2010.