

УДК 691.33

Степанов С.В. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: SereginS2@yandex.ru

Морозов Н.М. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: nikola_535@mail.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Исследование фазового состава гидратированного цемента с комплексным ускорителем твердения

Аннотация

Целью работы являлось исследование влияния комплексного ускорителя твердения на основе гальванического шлама на особенности гидратации и формирования фазового состава цементного камня.

Было изучено влияние разработанной добавки на формирование фазового состава цементного камня.

Установлено, что разработанная добавка увеличивает количество этtringита в ранние сроки твердения, что ускоряет кинетику набора прочности цементного камня, а также уменьшает количество портландита во все сроки твердения, который вступает в реакцию с сульфатом алюминия.

Ключевые слова: гальванический шлам, ускоритель твердения, бетон, фазовый состав.

Энергосбережение при производстве железобетонных изделий и конструкций являлось и является одной из важнейших задач технологии бетона. Эта задача является актуальной в виду роста промышленности при неизменных мощностях по производству энергоносителей. При производстве железобетонных изделий самым энергозатратным является процесс тепловлажностной обработки, проходящей при температурах 40-90 °С. Этот способ ускорения твердения бетона используется на большинстве предприятий сборного железобетона. При тепловлажностной обработке бетонных изделий тратиться около 0,5 Гкал тепловой энергии на 1 м³ бетона, что в современных условиях значительно влияет на стоимость конечной продукции. Сам процесс такой обработки изделий плохо поддается регулировки даже с учетом современных способов автоматизации и сопровождается большими потерями тепла в окружающую среду. Кроме того, тепловлажностная обработка проходит в течение 12-18 часов имеет низкий коэффициент полезного действия [1, 2].

Помимо тепловлажностной обработки для интенсификации твердения бетона применяют автоклавную обработку, подогрев бетонной смеси и другие способы повышения температуры бетонной смеси и изделий, требующие не меньших энергетических затрат. Для снижения потребления энергии могут быть использованы специальные быстротвердеющие цементы, позволяющие уже через сутки и даже часы получить отпускную прочность, однако их стоимость высока и объем производства недостаточен. Другим более эффективным технологически и экономически способом ускорения твердения является использование химических добавок [3, 4, 5, 6].

Одним из путей повышения экономической эффективности применения химических добавок является использование при их производстве отходов промышленности и побочных продуктов производства. Использование отходов позволяет также разрешить экологическую проблему их утилизации на предприятиях.

Кроме общеизвестных глобальных экологических причин использования отходов в качестве вторичного техногенного сырья вместо природного, есть один важнейший технико-экономический фактор их применения: в них заключена энергия и человеческий труд. Поэтому использование техногенных отходов в производстве строительных

материалов «обречено» на получение экономического и экологического эффектов. Однако, для этого необходимо научно-обоснованные способы их применения, базированные на знании химического состава и агрегатного состояния и выборе оптимального объекта (базового материала) их применения [7, 8, 9].

Одним из техногенных отходов является гальванический шлам, получаемый при обработке алюминиевых изделий. Шлам представляет собой концентрированную водную дисперсию алюминатов, представляет безусловный интерес для применения в качестве добавки в цементные бетоны, однако не в индивидуальном виде, а в комплексе с другими функциональными компонентами.

Использованный в работе гальванический алюмошлам (ГШ) представляет собой пастообразный отход, получаемый в результате обработки алюминиевых профилей методом анодирования. Химический состав шлама представляет собой оксиды алюминия, серы кремния и железа. Методом ИК-спектроскопии установлено, что алюминаты в гальваническом алюмошламе ГШ представлены смесями, состоящими из оксида, гидроксида и сульфата алюминия в соотношении Al_2O_3 : $Al(OH)_3$: $Al_2(SO_4)_3$ – 15:25:60 массовых частей.

При добавлении алюмошлама, обладающего высокой удельной поверхностью, резко возрастает нормальная плотность цементного теста [8]. Для компенсации повышенной водопотребности, необходимо вводить водоредуцирующий суперпластификатор. Так при введении в состав цемента 1-го % суперпластификатора С-3 (табл. состав 3) наблюдается снижение водопотребности на 22 % относительно бездобавочного состава № 1, такой же эффект наблюдается при введении гиперпластификатора Melflux 2651F в количестве 0,2 % (состав 5). Увеличение содержания гиперпластификатора Melflux 2651F до 1 %, позволяет снизить нормальную плотность цементного теста на 48 %, но при этом существенно увеличиваются сроки схватывания. Поэтому, для оценки роли суперпластификаторов при совместном применении с гальваническим алюмошламом выбраны дозировки с равным водоредуцирующим эффектом, т.е. 0,2 % от массы цемента для добавки Melflux2651F и 1 % – для С-3.

Таблица

Составы и прочность цементного камня

№	Цемент, г	Вода, мл	С-3, %	Melflux, %	ГШ, %	В/Ц	Прочность на сжатие, МПа			
							12 часов	16 часов	1 сутки	28 суток
1	500	120	-	-	-	0,24	14,9	27,1	38,2	86
2		100	0,8	-	-	0,20	13,6	31,9	43,4	100
3		95	1	-	-	0,19	12,1	28,1	46,9	103
4		103	0,8	-	2	0,21	31,1	41,1	50,9	102
5		101	1	-	2	0,20	37,7	45	54,1	108
6		100	-	0,1	-	0,20	13,1	29,8	41,2	94,0
7		96	-	0,2	-	0,19	12,9	26,7	37,2	100
8		104	-	0,1	2	0,21	35,8	43,1	52,3	96
9		101	-	0,2	2	0,20	33,7	41,7	51,7	106

Если рассмотреть кинетику прочности цементного камня в первые часы и сутки твердения (табл.), то видно, что оптимальной дозировкой суперпластификатора С-3 является 1 % (состав 5), так как при этом достигается максимальное увеличение прочности в первые 12 часов твердения, в 3 раза больше прочности бездобавочного состава № 1, в отличие от добавки Melflux (состав 9).

Ускорение твердения цементного камня с гальваническим шламом обусловлено образованием этtringита. Так как содержание сульфата алюминия максимально в ГШ, то он и оказывает наибольший вклад в его образование.

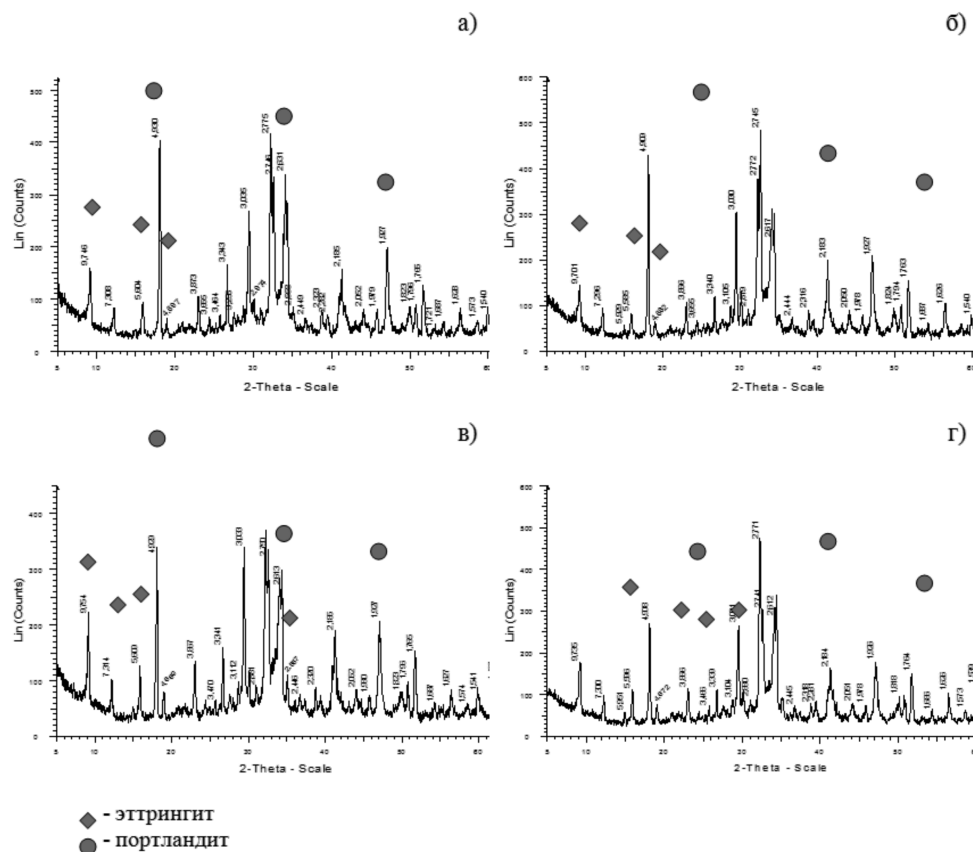


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов гидратации портландцементного камня:

- а) цементный камень;
- б) цементный камень с суперпластификатором С-3 (1 % от Ц);
- в) цементный камень с гальваническим шламом (2 % от Ц);
- г) цементный камень с суперпластификатором С-3 и гальваническим шламом ГШ (1:2) – 3 %

По результатам обработки рентгенограмм (рис.1) можно сказать, что введение в цемент гальванического алюмошлама ГШ приводит к увеличению содержания эттрингита в первые сутки твердения на 15 % относительно бездобавочного состава, введение же комплексной добавки (ГШ-1+С-3), далее ГШС, позволяет увеличить количество эттрингита на 60 % относительно состава с суперпластификатором С-3, но на 28 сутки твердения в составе с разработанной добавкой его содержание минимально.

Также можно проследить за уменьшением портландита, который вступает на реакцию с сульфатом алюминия.

На дериватограммах (рис. 2-4) гидратированного портландцемента в возрасте 1 суток твердения зафиксированы четыре эндотермических эффекта, сопровождающихся уменьшением массы. Большой и широкий эндо-эффект в интервале температур 75-200 °С связан с удалением адсорбированной вода из гелеобразных продуктов гидратации, таких как: гидросиликаты кальция (ГСК), гидроалюминаты кальция (ГАК), гидросульфалюминаты кальция (ГСАК). Узкий эндотермический эффект при 430-480 °С характеризует процесс дегидратации гидроксида кальция.

На дериватограммах гидратированного цемента с суперпластификатором С-3, и комплексной добавкой присутствуют выше перечисленные эндотермические эффекты. Однако по величине и температурным интервалам своих максимумов они отличаются от исходного цемента. Так, например, при введении С-3 уменьшается величина эффекта, характеризующего дегидратацию гидроалюминаты кальция (ГАК), гидросульфалюминаты кальция (ГСАК). При дополнительном введении гальванического шлама величина эффекта увеличивается, но не превышает значений бездобавочного состава (рис. 4), что также ранее было показано на рентгенограммах.

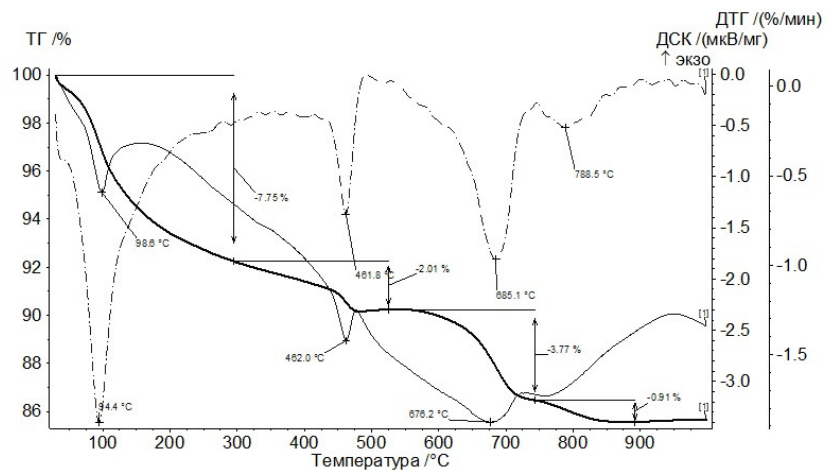


Рис. 2. Термограмма продуктов гидратации портландцементного камня в 1 сутки твердения

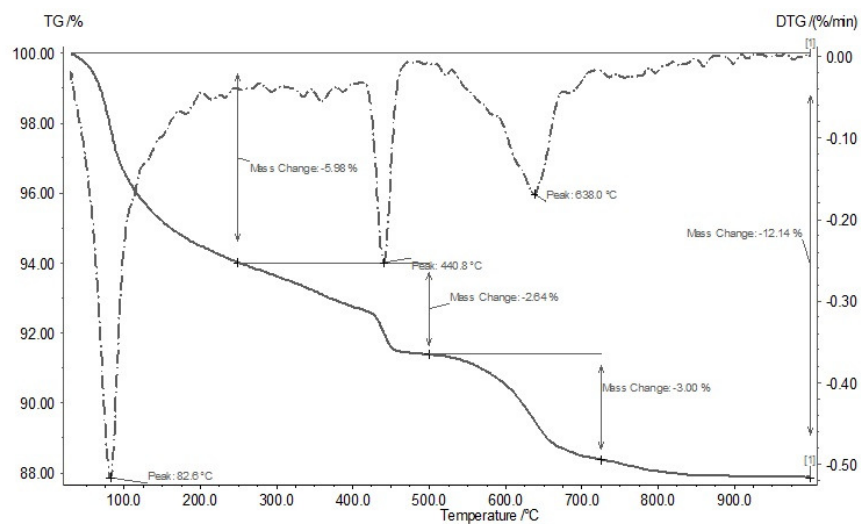


Рис. 3. Термограмма продуктов гидратации портландцементного камня с С-3 в 1 сутки твердения

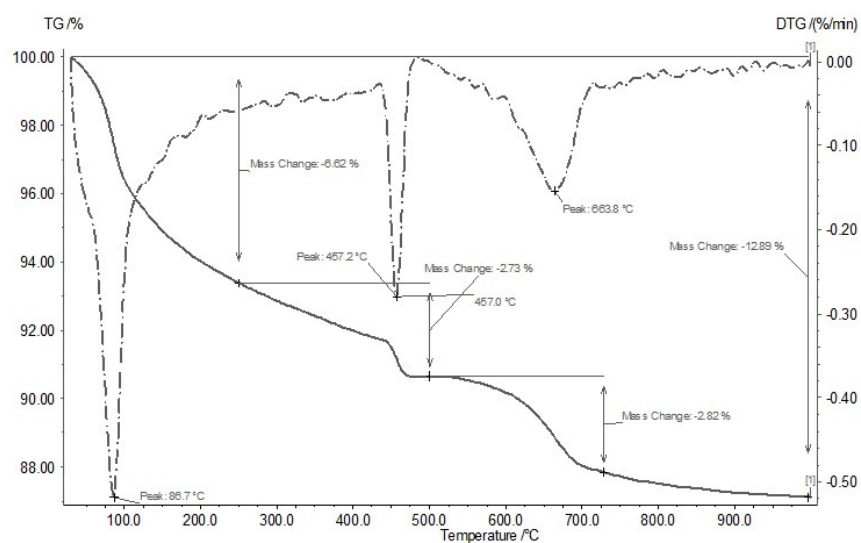


Рис. 4. Термограмма продуктов гидратации портландцементного камня с С-3 и ГШ в 1 сутки твердения

В итоге, показана эффективность введения ГШ совместно с суперпластификатором С-3 в цементный камень, обусловленная синергизмом их совместного влияния на структурообразование. При введении шлама прочность цементного камня в первые часы твердения увеличивается в три раза, что связано с увеличением доли этtringиты в структуре материала.

Список библиографических ссылок

1. Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама // Инженерно-строительный журнал, 2012, № 8 (34). – С. 67-71.
2. Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Влияние комплексного ускорителя твердения на режим тепловой обработки мелкозернистого бетона // Известия КГАСУ, 2014, № 1 (27). – С. 164-169.
3. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Влияние комплексной добавки на долговечность тяжелого бетона // Известия КГАСУ, 2011, № 2 (16). – С. 190-194.
4. Хозин В.Г., Морозов Н.М., Мугинов Х.Г. Особенности формирования структуры модифицированных песчаных бетонов // Строительные материалы, 2010, № 9. – С. 72-73.
5. Ратинов Б.В., Розенберг Т.И., Крыжановский И.И., Иванов Ф.М. Оптимизация тепловлажностной обработки бетонов с помощью добавок // Бетон и железобетон, 1981, № 8. – С. 18.
6. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Особенности процесса гидратации цемента с комплексной добавкой // Известия КГАСУ, 2010, № 2 (14). – С. 229-233.
7. Соломатов В.И., Коренькова С.Ф., Чумаченко Н.Г. Новый подход к проблеме утилизации отходов в стройиндустрии // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2000, № 1. – С. 28-29.
8. Хозин В.Г., Морозов Н.М., Степанов С.В. Влияние гальванического шлама на процессы твердения цементных композиций // Цемент и его применение, 2011, № 3. – С. 129-131.
9. Калашников В.И., Демьянова В.С., Ильина И.Е., Калашников С.В. Особенности процесса гидратации и твердения цементного камня с модифицирующими добавками // Известия высших учебных заведений. Строительство, 2003, № 6. – С. 26-29.

Stepanov S.V. – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: SereginS2@yandex.ru

Morozov N.M. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: nikola_535@mail.ru

Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

The phase composition of the hydrated cement hardening accelerator complex

Resume

Energy savings in the production of concrete products and structures was and is one of the most important tasks of concrete technology. In the manufacture of concrete products is the most energy-intensive process of heat and humidity treatment, passing at temperatures 40-90 °C. This method is faster curing of concrete used in most enterprises of precast concrete. The very process of such processing products poorly to adjust even with modern methods of automation and accompanied by large heat losses to the environment.

One way to improve the economic efficiency of the use of chemical additives is to use in their production of industrial wastes and by-products. The use of waste can also solve the environmental problem of waste in the workplace.

One of the technological waste is galvanic sludge generated by the processing of aluminum products. Sludge is a concentrated aqueous dispersion of aluminate is undoubtedly of

interest to use as an additive in cement concrete, but not in pure form and in combination with other functional components.

Introduction of integrated accelerator based electroplating sludge in cement systems leads to accelerate the formation of crystal structure in the early stages of hardening and speed dial concrete strength. Acceleration of hardening cement paste with galvanic sludge due to the formation of ettringite. Since the maximum content of aluminum sulfate in GS-1, and it has the greatest contribution to his education.

Keywords: galvanic sludge, hardening accelerator, concrete, phase composition.

Reference list

1. Stepanov S.V., Morozov N.M., Khozin V.G. Concrete hardening accelerator containing galvanic sludge // *Inzhenerno-stroitelnyi zhurnal*, 2012, № 8. – P. 67-71.
2. Stepanov S.V., Morozov N.M., Khozin V.G. Influence of complex hardening accelerator for heat treatment of fine-grained concrete // *News of the KSUAE*, 2014, № 1 (27). – P. 164-169.
3. Izotov V.S., Ibragimov R.A. Influence of the complex additive on durability of heavy concrete // *News of the KSUAE*, 2011, № 2 (16). – P. 190-194.
4. Morozov N.M., Khozin V.G., Muginov H.G. Features of formation of structure of modified sand concrete. // *Building materials*, 2010, № 9. – P. 72-73.
5. Ratinov B.V., Rosenberg T.I., Kryzhanovsky I.I., Ivanov F.M. Optimization of heat and humidity treatment of concrete with additives // *Beton i jelezobeton*, 1981, № 8. – P. 18.
6. Izotov V.S., Ibragimov R.A. Features of process of hydration of cement with the complex additive // *News of the KSUAE*, 2010, № 2 (14). – P. 229-233.
7. Solomatov V.I., Korenkova S.F., Chumachenko N.G. A new approach to the problem of waste management in the construction industry // *Stroitelnie materiali, oborudovanie, tehnologii XXI veka*, 2000, № 1. – P. 28-29.
8. Khozin V.G., Morozov N.M., Stepanov S.V. The influence of galvanic sludge on the processes of hardening cement compositions. // *Tsement i yego primeneniye*, 2011, № 3. – P. 129-131.
9. Kalashnikov V.I., Demjanova V.S., Iljina I.E., Kalashnikov S.V. Features of the process of hydration and hardening of the cement stone with modifying additives // *Izvestia visshih uchebnih zavedenii. Stroitelstvo*, 2003, № 6. – P. 26-29.