УДК 691.33
Авксентьев В.И. – аспирант
E-mail: vlad80889@yandex.ru
Морозов Н.М. – кандидат технических наук, доцент
E-mail: nikola_535@mail.ru
Боровских И.В. – кандидат технических наук, доцент
E-mail: borigor83@gmail.com
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

Влияние шлама химической водоочистки в комплексе с суперпластификатором на физико-механические свойства цементного камня

Аннотация

Целью работы являлось исследование влияния шлама химводоочистки на прочность цементного камня и его контракционную усадку. Было изучено влияние шлама на сроки схватывания и на кинетику твердения цемента в присутствии суперпластификатора. Введение шлама увеличивает сроки схватывания цемента и его нормальную густоту. Замена части цемента на шлам химводоочистки снижает прочность цементного камня, поэтому необходимо его использовать совместно с суперпластификаторами. Установлено, что введение шлама в количестве 5 % от массы цемента совместно с суперпластификатором увеличивает прочность цементного камня. Контракция цементного камня при введении шлама уменьшается в первые сутки твердения и увеличивается после 30 суток.

Ключевые слова: цементный камень, шлам химводоочистки, суперпластификатор, прочность, контракция.

Одной из важнейших проблем в производстве бетона и железобетонных изделий является экономия цемента при обеспечении высокого качества конструкций. Использование наполнителей в пластифицированных бетонных смесях позволяет снизить удельный расход цемента без ухудшения технических свойств [1, 2]. К наполнителям относят порошкообразные или волокнистые материалы, являющиеся готовым продуктом или отходом различных отраслей промышленности, реализация последних в строительном производстве позволит решить экологическую проблему их переработки [3, 4].

Однако техногенные продукты и отходы промышленности в большинстве своем являются многокомпонентными и неоднородными по составу системами. В связи с этим особое внимание следует уделять крупнотоннажным побочным продуктам и отходам стабильного химического и минералогического состава [5, 6]. Наибольший интерес представляют шламы химводоочистки (ШХВО) тепловых электростанций, хранящиеся в огромных количествах в шламонакопителях или на промышленных свалках [7].

ШХВО представляет собой ультрадисперсный гетерогенный продукт, образующийся в результате известкования и коагуляции сточных вод ТЭЦ. В данной работе использовался отход водоочистки с Казанской ТЭЦ № 1. Трудности, которые могут возникнуть, при использовании ШХВО в качестве наполнителя в бетонах связаны с его нестабильной влажностью, что обусловлено процессом его образования. Влажность ШХВО в шламбассейнах варьируется от 40-60 %, в связи с этим определение оптимального способа введения отхода является одной из важнейших задач.

Для получения необходимых результатов были использованы шлам высушенный, намолотый в пружинной мельнице в течении тридцати секунд (ШХВО W 0 %) и ШХВО влажностью 40 % (ШХВО W 40 %). Отход вводили взамен части цемента в дозировках 5-15 %. Воду добавляли с учетом влажности ШХВО. В качестве цемента использовался Мордовский цемент марки ПЦ500 Д0.

В результате проведенных исследований были определены нормальная густота, сроки схватывания цементного теста, прочностные характеристики цементного камня. Все эксперименты в данной работе были проведены на цементном камне, как на матричной составляющей тяжелого бетона, определяющих при других равных условиях, его прочность и долговечность.

Таблица 1

Влияние ШХВО на нормальную густоту и сроки схватывания цементного теста

№ состава	Цемент, г	Наполнитель, г		Вода, мл	НГ, %	Сроки схватывания, ч-мин.	
		ШХВО W 40 %	ШХВО W 0 %			начало	конец
1	400	-	-	116	29	3-00	4-10
2	380	20	-	139	35	3-50	6-10
3	360	40	-	155	39	4-20	8-10
4	340	60	-	188	47	5-40	11-10
5	380	-	20	122	31	3-20	4-10
6	360	-	40	135	34	3-40	5-10
7	340	-	60	140	35	3-40	5-30

Как видно, из табл. 1 с увеличением дозировки шлама увеличивается нормальная густота цементного теста по сравнению с бездобавочным составом на 21, 34 и 62 % (при введении ШХВО W 40 %) и на 7, 17 и 21 % (при введении ШХВО W 0 %) соответственно. Также увеличиваются сроки схватывания при добавлении отхода в состав цементной суспензии и увеличения его дозировки. Наименьшее замедление твердения происходит при 5 % содержании ШХВО W 0 %, начало схватывания отличается от бездобавочного состава на 20 мин., а конец схватывания наступает одновременно.

Влияние наполнителя на прочность при сжатии цементного камня оценивалось на образцах кубах размером 2х2х2 мм, приготовленных из цементного теста нормальной густоты. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав цементной смеси и прочностные характеристики цементного камня

№ состава	Цемент, г	Наполнитель, г		Вода, мл	Прочность цементного камня, МПа		
		ШХВО W40%	ШХВО W0%		1 сутки	7 сутки	28 сутки
1	400	-	-	116	29,42	52,00	75
2	380	20	-	139	19,39	49,32	58,99
3	360	40	-	155	13,28	36,53	56,04
4	340	60	-	188	8,50	26,71	41,94
5	380	-	20	122	24,28	44,39	61,72
6	360	-	40	135	15,14	34,39	58,18
7	340	-	60	140	12,77	32,86	50,90

Введение ШХВО в различных состояниях снижает прочность цементного камня на все сутки твердения. Наименьшее уменьшение прочности достигается при введении ШХВО W 0 % , в сравнении с бездобавочным составом прочность упала на 17,14 и 17 % на 1,7 и 28 сутки твердения соответственно. В результате проведенных исследований показано, что необходимо сушить ШХВО. Использование этого варианта в меньшей степени ухудшает основные характеристики цементного камня при экономии цемента. Поэтому далее был использован только сухой ШХВО W 0 %.

Для получения высококачественных бетонов наполнители необходимо вводить в состав бетонной смеси совместно с пластифицирующей добавкой [8, 9, 10]. В исследованиях определялось влияние ШХВО в присутствии СП Melflux на прочностные характеристики цементного камня. Наполнители вводились взамен части цемента.

Для исследования влияния содержания ШХВО на прочностные характеристики цементного камня были приготовлены составы цементного теста с одинаковой текучестью и различным содержанием шлама в количестве 15-30 % , вводимого взамен части цемента.

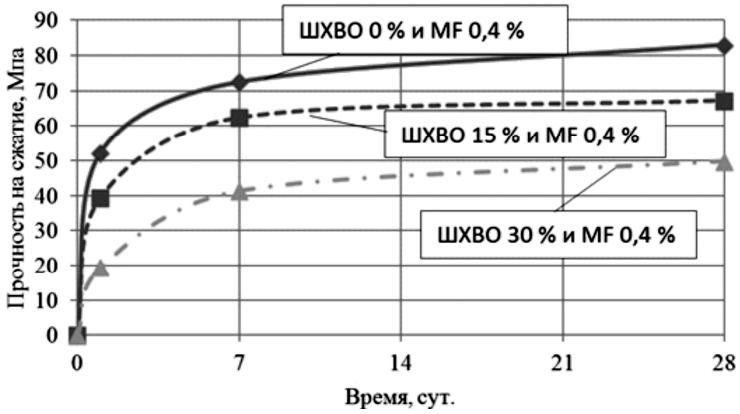

Рис. 1. Прочность цементного камня с ШХВО и с Melflux 0,4 %

С СП Melflux в дозировке 0,4 % ШХВО также негативно повлиял на прочность цементного камня, например, в сравнении с составом без наполнителя дозировки ШХВО 15 % и 30 % снизили прочность камня на 17 % и 39 % соответственно. Наиболее активный прирост прочности образцов с СП Melflux отмечается до 7 суток нормального твердения, в дальнейшем увеличение прочности к 28 суткам не превышает 12 %.

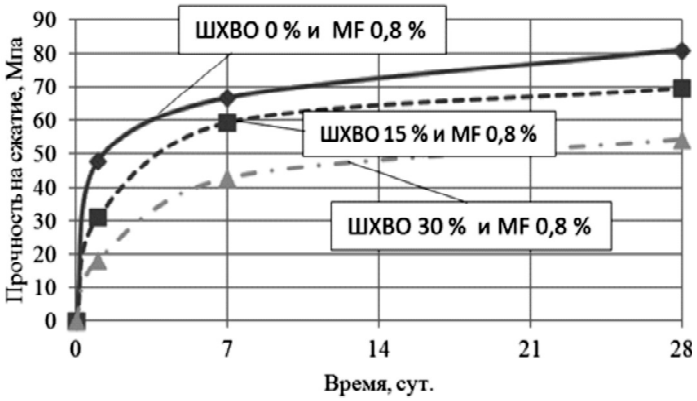

Рис. 2. Прочность цементного камня с ШХВО и с Melflux 0,8 %

Как видно из рис. 1 и 2 использование СП Melflux в дозировке 0,8 % не позволило увеличить прочность цементного камня в сравнении с составами, где дозировка Melflux составляла 0,4 %. Если сравнивать составы без ШХВО, то увеличение дозировки СП с 0,4 % до 0,8 % приводит к снижению прочности на 7 сутки на 6 % .

Таким образом, как видно из рис. 1-2 использование ШХВО в дозировках 15 и 30 %, при различных дозировках MF 0,4 и 0,8 % и в его отсутствии, приводит к снижению прочности, в связи с этим использование ШХВО в дозировках более 15 % не рационально. Применение повышенных дозировок Melflux в количестве 0,8 % не позволяет получить необходимого эффекта прироста прочности. В связи с этим в дальнейших исследованиях максимальная дозировка СП была уменьшена до количества 0,6 %.

На основе полученных результатов были предложены ограничения по процентному содержанию ШХВО и СП Melflux в дозировках до 10 % и 0,6 % соответственно. Для выявления в этих границах наиболее оптимальных дозировок при их совместном использовании был спланирован двухфакторный эксперимент [11]. План матрица и результаты эксперимента (ШХВО+СП Melflux) представлены в табл. 3.

Варьируемыми факторами в проведенных экспериментах являлись:

- X_1 – количество ШХВО в % от массы вяжущего, вводимое вместо части цемента от 0 до 10 %.

- X_2 – количество СП Melflux, от 0,2-0,4 % массы вяжущего.

Интервалы варьирования дозировок ШХВО и СП Melflux, были получены в результате анализа полученных ранее результатов. Откликами проведенных двухфакторных экспериментов назначали прочности цементного камня на 1 и 7 сутки нормального твердения.

Таблица 3

План матрица и результаты двухфакторного эксперимента (ШХВО + СП Melflux)

№	Факторы				Отклики	
	X_1 ШХВО,%		X_2 СП,%		Прочность, МПа, в возрасте, сут.	
	код	Знач.	код	Знач.	1 сут.	7 сут.
1	-1	0	-1	0,2	43,11	56,54
2	-1	0	0	0,4	52,26	72,48
3	-1	0	+1	0,6	50,48	76,94
4	0	5	+1	0,6	50,12	90,78
5	+1	10	+1	0,6	35,28	69,53
6	+1	10	0	0,4	40,26	67,65
7	+1	10	-1	0,2	35,68	61,69
8	0	5	-1	0,2	36,54	63,43
9	0	5	0	0,4	45,24	85,48

Математические модели прочности на сжатие цементного камня, в зависимости от срока твердения в графической форме представлены на рис. 3 и 4.

$$R_{сж}^{1сут} = 46,67 - 5,77x_1 + 3,42x_2 - 1,12x_1^2 - 4,05x_2^2 - 1,94x_1x_2.$$

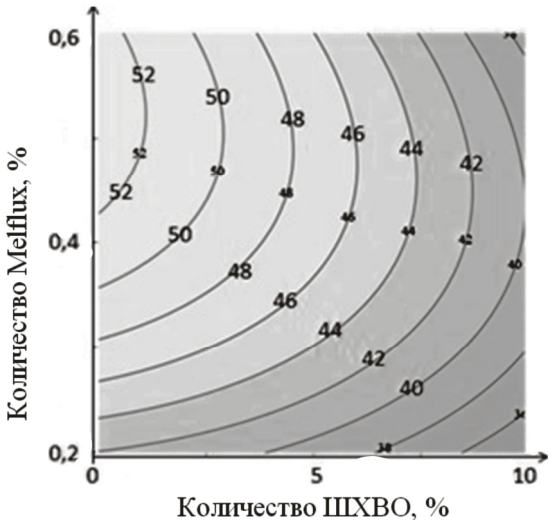

Рис. 3. Изменение прочности при сжатии (МПа) цементного камня в области варьируемых факторов на 1 сутки твердения

Характер изменения прочности цементного камня на 1 сутки твердения показывает то, что введение ШХВО приводит замедлению набора прочности цементного камня, уменьшая его прочность при дозировке ШХВО в 10 % на 23 % в сравнении с составом без наполнителя:

$$R_{сж}^{7сут} = 83,48 - 1,18x_1 + 9,26x_2 - 12,42x_1^2 - 5,38x_2^2 + 3,14x_1x_2.$$

На 7 сутки твердения наибольшие прочности цементного камня достигаются при дозировках СП от 0,6 % и ШХВО 2,5-7,5 %.

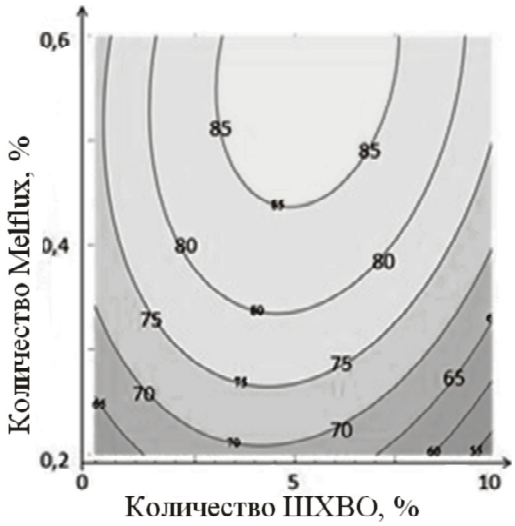

Рис. 4. Изменение прочности при сжатии (МПа) цементного камня
в области варьируемых факторов на 7 сутки твердения

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно заключить, что для применения ШХВО в цементных системах необходима его предварительная обработка, т.е. сушка и помол. Использование ШХВО в малых дозировках эффективно для модифицирования цементного камня. Однако превышение дозировок наполнителя, приводит к снижению прочности цементного камня, что связано с увеличением водопотребности смеси.

Влияние ШХВО и пластификатора Melflux на скорость гидратации цементного камня определялась с помощью исследования контракционной усадки. Наблюдение длилось в течение 30 суток и через определенные временные интервалы снимались её показания. Данные, полученные в результате испытаний, приведены на рис. 5 и 6.

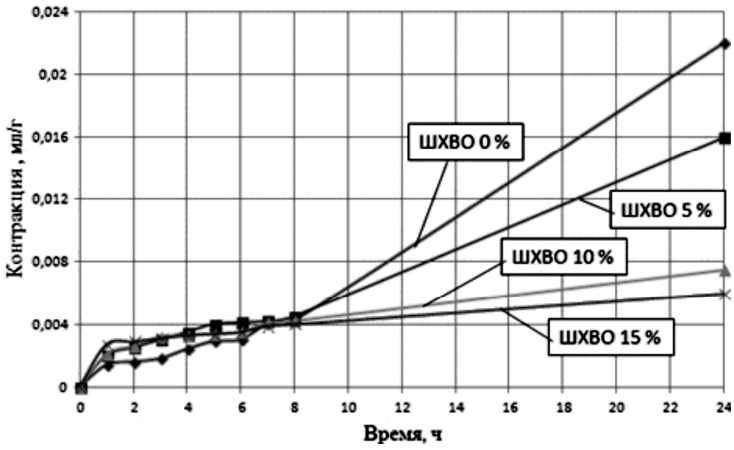

Рис. 5. Влияние ШХВО и Melflux (0,5 %) на контракционную усадку в 1 сутки

Как видно из рис. 5 использование ШХВО приводит к замедлению контракционной усадки в течение первых суток. Однако в первые часы испытания у составов с ШХВО 5 %, 10 и 15 % гидратационная активность была незначительна выше, чем у контрольного состава.

После 30 суток испытания у составов с ШХВО, как видно из рис 6., контракционная усадка превысила значения контрольного состава. Наибольшие показатели контракционной усадки показал состав с 15 % ШХВО.

Таким образом, по полученным результатам установлены оптимальные дозировки ШХВО составляющие 2,5-7,5 % при совместном введении его с поликарбоксилатным пластификатором Melflux в дозировке 0,6 %, при этом прочность цементного камня возрастает на 12 % на 7 сутки твердения. Однако для применения ШХВО в цементных системах необходима его предварительная обработка, т.е. сушка и помол.

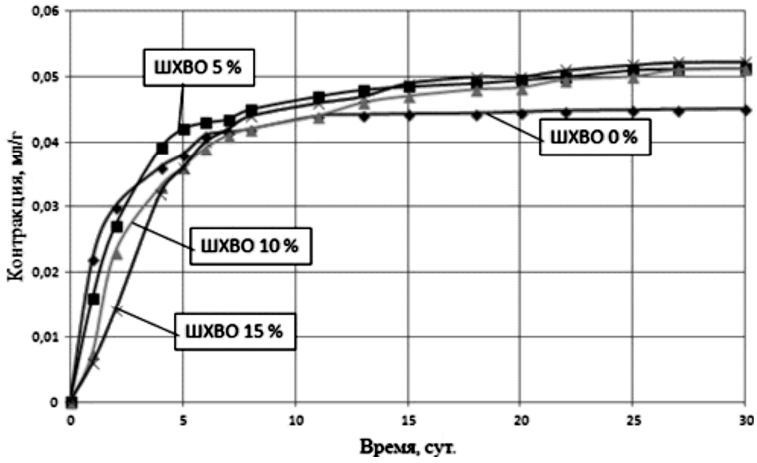

Рис. 6. Влияние ШХВО и Melflux (0,5 %) на контракционную усадку в 30 суток

В противном случае использование ШХВО в необработанном виде с средней влажностью 40 % приводит к замедлению схватывания цементного теста в среднем на 4 часа, снижению прочности на 25 %. Выявлено, что введение ШХВО приводят к увеличению интенсивности контракционных деформации, наиболее интенсивно развивается контракционная усадка у образцов с содержание ШХВО 15 % превышая контрольный состав в среднем на 10-15 %, однако в течении первых суток в присутствии пластификатора Melflux этот состав обладал наименьшим показателем усадки.

Список библиографических ссылок

1. Калашников В.И., Тараканов О.В., Кузнецов Ю.С., Володин В.М., Белякова Е.А. Бетоны нового поколения на основе сухих тонкозернисто-порошковых смесей // Инженерно-строительный журнал, 2012, № 8. – С. 47-53.
2. Морозов Н.М., Хозин В.Г. Песчаный бетон высокой прочности // Строительные материалы, 2005, № 11. – С. 25-27.
3. Дворкин Л.И., Соломатов В.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. – Киев.: Будивэльнык, 1991. – 136 с.
4. Хохряков О.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Сравнительная оценка мельниц по размолоспособности кварцевого песка и его эффективности в цементных бетонах // Известия КГАСУ, 2011, № 1. – С. 177-181.
5. Демьянова В.С., Калашников В.И., Борисов А.А. Об использовании дисперсных наполнителей в цементных системах // Жилищное строительство, 1999, № 1. – С. 17-20.
6. 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.
7. Коренькова С.Ф., Безгина Л.Н., Зимина В.Г., Ренкас Е.В. Влияние микродисперсного карбоната кальция на формирование адгезионной прочности в бетонах различного состава // Известия вузов. Строительство, 2007, № 10. – С. 10-16.
8. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Влияние некоторых гиперпластификаторов на основные свойства цементных композиций // Строительные материалы, 2010, № 11. – С. 14-17.
9. Морозов Н.М., Боровских И.В., Хозин В.Г., Авксентьев В.И., Мугинов Х.Г. Влияние компонентов песчаного бетона на воздухововлечение при его приготовлении // Известия КГАСУ, 2011, № 3. – С. 129-133.

10. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Исследование влияния добавок гиперпластификаторов на физико-механические свойства тяжелого бетона // Известия КГАСУ, 2009, № 2. – С. 242-245.
11. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Изд-во Наука, 1976. – 390 с.

Avksentev V.I. – post-graduate student
E-mail: vlad80889@yandex.ru
Morozov N.M. – candidate of technical sciences, associate professor
E-mail: nikola_535@mail.ru
Borovskikh I.V. – candidate of technical sciences, associate professor
E-mail: borigor83@gmail.com
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 influence of sludge chemical treatment in combination with a superplasticizer on the physico-mechanical properties of cement stone

Resume

The use of fillers in plasticized concrete mixtures can reduce the specific consumption of cement without compromising technical properties. Industrial wastes can be used effectively as fillers. Of greatest interest sludge applied (SHVO) thermal power plants, stored in large quantities in tailings ponds or industrial landfills. We have investigated the influence of sludge applied on properties of cement grout and stone. Replacing part of the cement in the slurry applied reduces the strength of the cement stone, which is why it should be used in conjunction with superplasticizers. Introduction SHWO leads to the increase of normal density and slower at the beginning and end of setting of cement grout. Least slow hardening occurs at 5 % content of dry SHVO, start setting differs from portland cement without additives composition for 20 min, and the end of the stiffening occurs at the same time. To obtain high-quality concrete fillers must be entered in the concrete mixture together with the plasticizing additive. It is established that the introduction of the sludge in an amount of 5 % by weight of cement together with superplasticizer increases the strength of the cement stone. Introduction slurry of humidity contraction reduces shrinkage in the early days of hardening.

Keywords: cement stone, the sludge applied, superplasticizer, the strength, the contraction.

Reference list

1. Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V., Kuznecov J.S., Volodin V.M., Beljakova E.A. New generation concretes on the basis of dry fine-grained powder mixtures // Ingenerno stroytelnye gurnal, 2012, № 8. – P. 47-53.
2. Morozov N.M., Khozin V.G. Sandy high strength concrete // Building materials, 2005, № 11. – P. 25-27.
3. Dvorkin L.I., Solomatov V.I. Cement concrete with mineral fillers. – Kiev.: Budivelnik, 1991. – 136 p.
4. Morozov N.M., Khokhriakov O.V., Khozin V.G. Comparative evaluation mills for coal quartz sand and its effectiveness in cement concrete // News of the KSUAE, 2011, № 1. – P. 177-181.
5. Demjanova V.S., Kalashnikov V.I., Borisov A.A. About the use of dispersed fillers in cement systems // Housing Construction, № 1, 1999. – P. 17-20.

6. 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.
7. Korenkova S.F., Bezgina L.N., Zimina V.G., Renkas E.V. Influence of ultrafine calcium carbonate on the formation of the adhesion strength in concretes of different compositions // Izvestia vuzov. Stroytelstvo, 2007, № 10. – P. 10-16.
8. Izotov V.S., Ibragimov R.A. The influence of some Hyper-plasticizers on the basic properties of cement compositions // Building materials, 2010, № 11. – P. 14-17.
9. Morozov N.M., Borovskikh I.V., Khozin V.G., Avksentev V.I., Muginov H.G. The influence of the components of sandy concrete on the involvement of air with his cooking // News of the KSUAE, 2011, № 3. – P. 129-133.
10. Izotov V.S., Ibragimov R.A. Research of influence of additives of hypersofteners on physicomechanical properties of heavy concrete // News of the KSUAE, 2009, № 2. – P. 242-245.
11. Zedginidze I.G. The experimental design for the study of multicomponent systems. – M.: Publishers in Science, 1976. – 390 p.