

УДК 691.32:54

Шевченко В.А. – кандидат технических наук, профессор

E-mail: kafsmi@mail.ru

Киселев В.П. – доктор технических наук, профессор

E-mail: Wkiselev001@yandex.ru

Панасенко Л.Н. – инженер

E-mail: piluglar@mail.ru

Иванова Л.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: lუსya54 @yandex.ru

Василовская Г.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: vasgv21n@mail.ru

Сибирский федеральный университет

Адрес организации: 660011, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Добавка-ускоритель твердения для бетонов на основе отходов промышленности

Аннотация

Приведены результаты исследований свойств цементного теста и камня с добавкой солевых (минерализованных) стоков – отхода металлургической промышленности. Показано положительное влияние стоков на микроструктуру цементного камня, изменение фазового состава продуктов гидратации, прочность. Предложена комплексная добавка – ускоритель твердения на основе солевых стоков и ингибитора коррозии бетона для ее использования в железобетонных конструкциях, обеспечивающая прирост прочности бетона и не вызывающая коррозию арматуры.

Ключевые слова: цементный камень, ускоритель твердения, солевые стоки, фазовый состав, микроструктура, прочность, ингибиторы коррозии.

Введение

Современный строительный рынок располагает широкой номенклатурой различных химических добавок для цементных бетонов и растворов, большинство из которых представлены дорогостоящими продуктами отечественного и импортного производств. Наряду с химически чистыми и специально синтезируемыми продуктами в качестве химических добавок возможно применение крупнотоннажных отходов – попутных продуктов предприятий различных отраслей промышленности. С этой точки зрения научный и практический интерес представляют попутные продукты металлургического производства – аффинажа драгоценных металлов. К ним относятся жидкие (минерализованные) стоки, образующиеся в результате очистки маточных растворов аффинажного производства. Технология очистки стоков заключается в обработке их известковым молоком, отдувке в газовую фазу аммиака и фильтровании пульпы. В результате обезвреживания образуется раствор, содержащий в основном хлориды натрия и кальция, а также твердый продукт (кек), состоящий в основном из сульфата кальция и гидроксидов железа. По вещественному составу в минерализованных стоках основными компонентами являются ионы Na^+ , Cl^- , Ca^{+2} и сухой остаток.

Анализ химического состава промышленных стоков показал, что они являются растворами солей-хлоридов, которые можно использовать в технологии бетонов как добавки-электролиты, ускоряющие и активизирующие процессы твердения цементных композиций, и как вещества, снижающие температуру замерзания воды, тем самым способствуя твердению бетонов и растворов при низких температурах.

Согласно теории авторов [2, 3], соли-электролиты способны вступать либо в реакцию присоединения, либо в обменные реакции с составляющими портландцементного клинкера или продуктами его гидратации с образованием труднорастворимых веществ или малодиссоциированных молекулярных комплексов, оказывая существенное влияние на процессы гидратационного твердения цемента. Участвуя в реакциях присоединения с C_3A цемента с образованием двойных солей, формируют плотную структуру цементного камня, способствуя повышению прочности и плотности бетона [7].

В связи с этим в работе была поставлена цель – изучить влияние солей-электролитов на основе отходов промышленности на свойства цементного камня: прочность, фазовый состав и микроструктуру – с точки зрения перспективы использования их в качестве добавки – ускорителя твердения в бетонах.

Основная часть

При изучении механизма действия солевых стоков в цементном тесте и бетоне была исследована химическая природа влияния стоков на процесс гидратации цемента и физическую модификацию его структуры.

Для исследований были использованы солевые стоки Красноярского завода цветных металлов, дополнительно упаренные для повышения концентрации солей, входящих в их состав. Состав и свойства промстоков представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и свойства промстоков ОАО «Красцветмет»

Номер пробы	Наименование показателя				
	Содержание CaCl ₂ , г/л	Содержание NaCl, г/л	Концентрация солей, %	Плотность раствора, г/л	Температура замерзания, °С
1	103,8	171,6	23,5	1,171	- 20
2	112,1	171,6	26,6	1,20	- 21
3	239,8	132,0	28,4	1,31	- 23
4	217,6	163,2	29,2	1,30	- 24
5	155,4	188,5	28,0	1,23	- 21
6	186,2	189,4	29,0	1,30	- 24
7	165,4	162,8	26,5	1,24	- 23

В качестве вяжущего был использован портландцемент Красноярского цементного завода ПЦ М400 Д20.

Влияние минерализованных стоков на свойства цементного вяжущего было изучено по изменению нормальной густоты, сроков схватывания, прочности цементного камня, его фазового состава и микроструктуры.

В исследованиях была принята усредненная проба стоков с концентрацией солей 29 %, в которой соотношение между хлоридом кальция и хлоридом натрия составляло 1:1. Расход стоков назначали по активному веществу (от 1 до 5 % от массы цемента). По данным экспериментальных исследований определено, что нормальная густота цементного теста и сроки схватывания изменяются неравнозначно и зависят прямо пропорционально от расхода стоков (по активному веществу), как показано в табл. 2.

Таблица 2

Влияние расхода минерализованных стоков на свойства цементного теста и камня

Расход по активному веществу, % от массы цемента	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч. – мин.		Прочность, МПа			
		начало	конец	При изгибе, сут.		При сжатии, сут.	
				3	28	3	28
-	26,25	3-00	4-55	5,14	6,16	46,5	68,4
1	26,25	2-25	3-48	5,49	6,47	51,2	74,6
2	26,50	1-50	3-40	6,21	7,15	55,4	80,1
3	27,00	1-30	3-20	6,48	7,64	57,7	83,5
4	27,13	1-05	2-05	6,98	8,01	60,1	86,2
5	27,25	0-25	0-55	7,16	8,12	60,9	86,9

Результатами исследований выявлено, что стоки не оказывают существенного влияния на водопотребность (нормальную густоту) цементного теста, но при этом

значительно сокращают сроки схватывания в 2-2,5 раза при их расходе от 3 до 5 % от массы цемента. Прочность цементного камня увеличивается максимально при расходе стоков 5 % от массы цемента, однако в этом случае сроки схватывания сокращаются до недопустимого предела, поэтому оптимальной дозировкой является расход в 2-4 % от массы цемента. Это указывает на возможность экономии вяжущего для получения равнопрочных цементных бетонов и растворов и сокращения продолжительности твердения до набора отпускной или проектной прочности [5].

Полученные данные о повышении физико-механических характеристик цементного камня в присутствии добавок-электролитов на основе жидких отходов промышленности подтверждаются результатами исследований фазового состава и микроструктуры цементного камня с помощью методов: дифференциально-термического, рентгенофазового анализов и сканирующей электронной микроскопии. Дифференциально-термический анализ проводился на приборе СТА-ТГ/ДСК марки СТА 449 F1 Jupiter; рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра Д8 ADVANCE. Исследование микроструктуры образцов цементного камня проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 7001F при ускоряющем напряжении 5 КВ и рабочем расстоянии – 6 мм. Сколы образцов напылялись Au на вакуумной установке JEOL JEE-420, при этом толщина покрытия составила 15 нм [4].

Наглядным примером модификации структуры цементного камня являются микрофотографии, представленные на рис. 1. На них видно, что микроструктура немодифицированного цементного камня (без добавок) выглядит неоднородной, рыхлой, со множеством пор, в которой новообразования представлены бесформенными округлыми агрегатами, состоящими из тончайших частиц геля. Гидрооксид кальция плохо закристаллизован и не имеет характерной для него формы. Размер агрегатов из гидратных частиц неравномерный, цементный камень содержит неодинаковые пустоты.

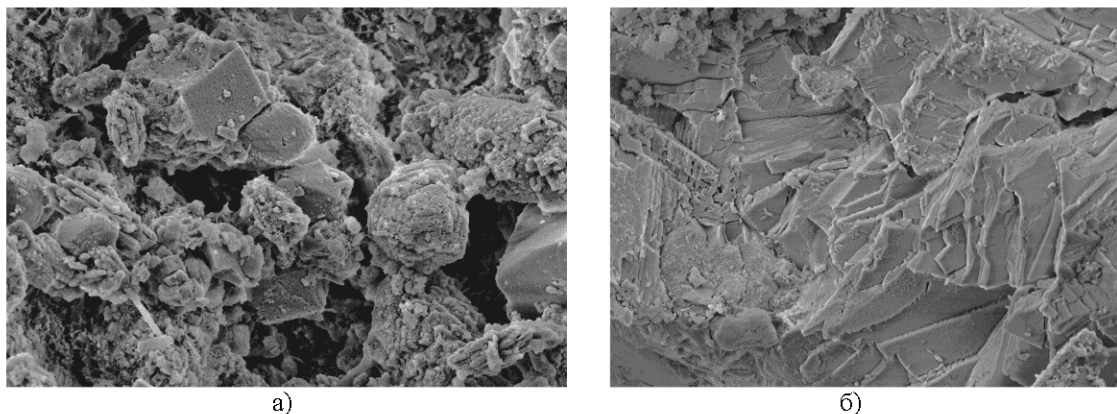


Рис. 1. Микроструктура цементного камня, увеличение $\times 5000$:
а) цементный камень без добавок; б) цементный камень, модифицированный хлоридами (стоками) в количестве 2 % от массы цемента

Введение в цементный камень солевых стоков изменяет морфологию кристаллов: они становятся пластинчатыми или подобными гофрированной фольге. Подобное изменение в морфологии кристаллов может быть следствием хемосорбции хлорид-ионов на поверхности гидратных фаз и их внедрения в решетку C-S-H. Микроструктура цементного камня, модифицированного минерализованными стоками, плотная с очень четкими пластинчатыми кристаллами. Поверхность скола образца, содержащего солевые стоки, представляет структуру из равномерно распределенных, хорошо закристаллизованных слоев пластинчатых кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, заполняющих пространство между остатками исходных зерен и покрытых тонкодисперсными ГСК, которые образуют на поверхности войлокоподобную оболочку («шубу»). Пакеты из пластинчатых кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижают объем крупных пор, а увеличение числа контактов между остатками цементных зерен и агрегатами из гидратных новообразований повышает однородность и плотность образующейся структуры.

Причиной модификации структуры цементного камня при введении в его состав солей-электролитов, по мнению ряда исследователей [1, 3], является химическое взаимодействие добавок и минералов клинкера с образованием дополнительных продуктов гидратации в виде двойных солей: гидрохлоралюминатов кальция (ГХАК – солей Фриделя), а следствие такого взаимодействия проявляется в изменении физико-механических характеристик – плотности и прочности цементного камня и бетона. Представленные результаты по прочности и состоянию микроструктуры цементного камня подтверждают это положение.

О степени гидратации в присутствии добавок и без них можно судить на основании ДТА по потере массы в образцах цементного камня (табл. 3).

Таблица 3

Степень гидратации образцов цементного камня

№ образца	Вид добавки	Остаточная масса / потери, % при T = 999,8 °C	
		3 сут	28 сут
1	-	90,55 / 9,45	87,64 / 12,96
2	стоки	83,16 / 16,84	79,47 / 20,53

Установлено, что степень гидратации, судя по потере массы на основании ДТА, более высокая в образцах с добавкой стоков как в начальные сроки, так и в 28 суток твердения.

Изменения в фазовом составе цементного камня представлены на дифрактограммах и термограммах (рис. 2 и 3). Из них видно, что принципиальным отличием является увеличение количества новообразований (продуктов гидратации) в составе с солевыми стоками, а также появление гидрохлоралюмината кальция, который идентифицируется на дифрактограмме по дифракционным линиям с d/n 7,809; 3,94; 2,877Å. На термограмме присутствие гидрохлоралюмината, образовавшегося из C_3S и C_4AF в результате взаимодействия с хлоридами, содержащимися в солевых стоках, указывает эндотермический эффект дегидратации в интервалах температур 94...140 °C.

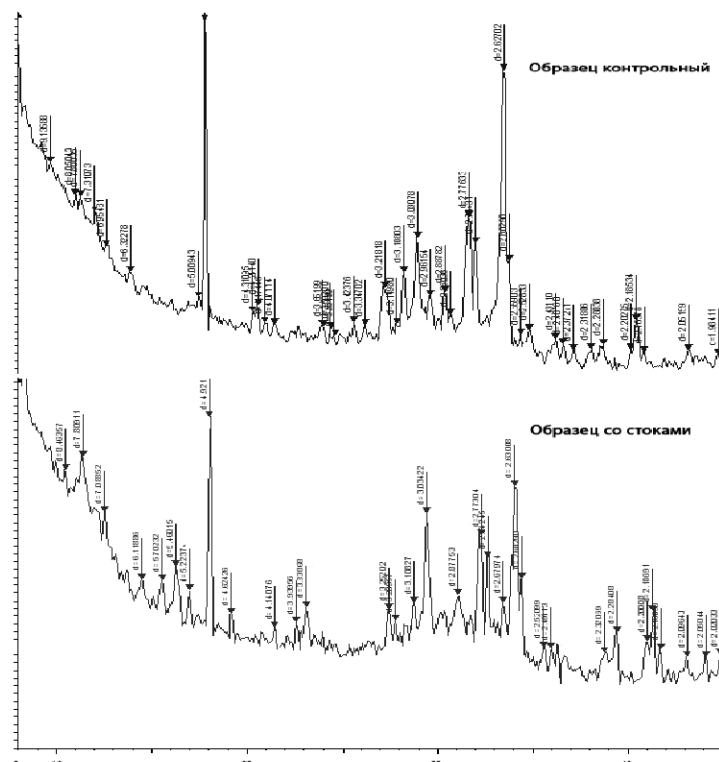


Рис. 2. Дифрактограммы цементного камня

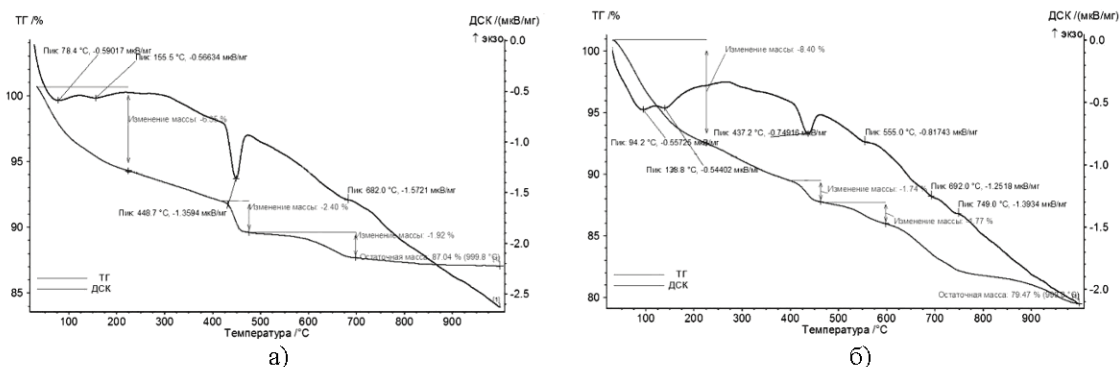


Рис. 3. Термограммы цементного камня: а) состав контрольный (без добавок); б) состав с добавкой солевых стоков

Таким образом, результатами физико-химических исследований выявлено образование в цементном камне с добавкой солевых стоков дополнительных двойных солей – гидрохлоралюминатов, которые способствуют модификации структуры цементного камня в сторону повышения его плотности и увеличения прочности.

Положительное влияние солевых стоков проявляется в повышении прочностных показателей бетонов, твердеющих в различных условиях: в нормальных и при пропаривании, как показано в табл. 4 и 5, причем в наибольшей степени эффективность стоков проявляется в составах с относительно высоким расходом цемента, что обеспечивает повышение прочности бетона в сравнении с составом без добавки на 19-26 %.

Таблица 4

Влияние расхода активного вещества стоков на прочность бетона

Расход цемента, кг/м ³	Расход активного вещества стоков, % массы цемента	Прочность при сжатии, МПа		
		после тепловлажностной обработки	на 28-е сут. после тепловлажностной обработки	через 28 сут. твердения в нормальных условиях
350	0	28,7	33,1	34,3
	2	33,9	38,7	40,8
400	0	34,6	41,2	42,4
	2	42,2	49,6	51,3
450	0	38,1	44,6	45,9
	2	46,9	55,8	57,8

Эффект солевых стоков как ускорителя твердения обеспечивает возможность сокращения расхода цемента для получения равнопрочных бетонов, как показано в табл. 5.

Таблица 5

Прочность бетонов со стоками при снижении расхода цемента

Расход цемента, кг/м ³	Сокращение расхода цемента, %	Прочность при сжатии, МПа		
		после ТВО	на 28-е сут. после ТВО	на 28 сут. нормального твердения
350 (без добавки)	-	28,7	33,1	34,3
333	5	31,6	34,8	36,1
315	10	29,4	32,7	34,6
298	15	27,1	31,4	32,7
280	20	26,2	30,1	31,4
450 (без добавки)	-	38,1	44,6	45,9
428	5	39,3	45,8	47,1
405	10	38,6	45,1	46,7
383	15	37,7	43,9	45,6
360	20	36,9	42,4	44,1

Из представленных данных видно, что получение равнопрочных бетонов с добавкой солевых стоков возможно с пониженным, на 10-20 % расходом цемента, что является весьма ощутимым экономическим эффектом.

При всех перечисленных положительных аспектах использование стоков в цементных бетонах может иметь и негативную сторону с точки зрения сохранности арматуры в пассивном, некорродирующем состоянии в железобетонных конструкциях при их длительной эксплуатации [6, 8]. В связи с этим была исследована возможность получения комплексной добавки на основе солевых стоков, которая при прочих положительных эффектах обеспечивала бы защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре на протяжении длительного времени. Для этого произведен выбор ингибитора коррозии для совместного использования его со стоками в бетонах и железобетоне. По результатам эксперимента, проведенного с помощью метода математического планирования, наилучшие результаты с точки зрения повышения прочности и плотности бетона, а также минимальной стоимости показал нитрит натрия, который может вводиться в состав бетона в количестве 1,0-1,5 % от массы цемента. В бетоне, содержащем комплексную добавку, сталь находится в пассивном состоянии на протяжении длительного времени, причем без потенциальной возможности перехода из пассивного состояния в активное, как видно из рис. 4.

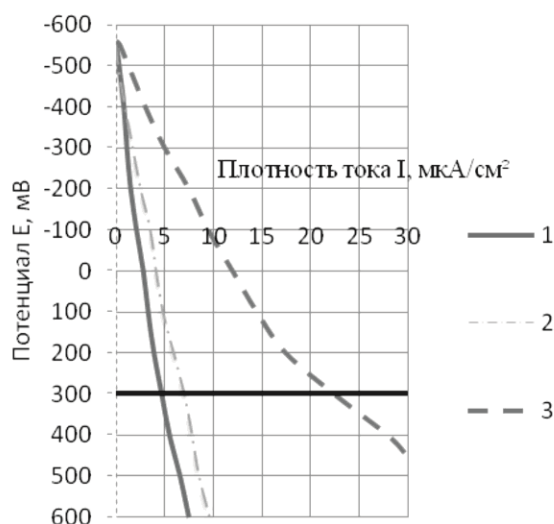


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые стали в бетоне:
1 – без добавок; 2 – с добавкой солевых стоков и ингибитора коррозии;
3 – с добавкой солевых стоков

Анодные поляризационные кривые построены при электрохимических испытаниях армированных образцов с добавкой солевых стоков и с комплексной добавкой, содержащей, кроме стоков, ингибитор коррозии. Анализ кривых показывает, что в присутствии солевых стоков через 365 сут. в бетоне, содержащем только солевые стоки, сталь переходит в активное состояние, так как при потенциале + 300 мВ плотность тока в стальной арматуре практически достигает 25 мкА/см². В бетоне с комплексной добавкой через 365 сут. после изготовления плотность тока в стальной арматуре не превышает 10 мкА/см², что свидетельствует об ее устойчивом пассивном состоянии. Следовательно, такая комплексная добавка может использоваться в железобетонных конструкциях без риска развития коррозии арматуры и снижения эксплуатационных характеристик.

Заключение

1. Показана возможность использования солевых стоков – попутного продукта аффинажа цветных металлов – в качестве добавки-ускорителя твердения цементных бетонов.
2. Для бетонных, неармированных изделий, твердеющих в нормальных условиях или в условиях тепловлажностной обработки, использование стоков обеспечивает прирост прочности бетона на 19-26 % без увеличения расхода цемента.

3. Положительный эффект прироста прочности от использования стоков дает возможность сокращения расхода цемента на 10-20 % при получении равнопрочных бетонов.

4. В бетонах для железобетонных конструкций целесообразным является совместное использование со стоками добавки ингибитора коррозии, что обеспечивает не только повышение прочности, но и сохранение арматуры в пассивном состоянии на протяжении длительного времени.

5. В целом, использование стоков в технологии бетонов обеспечивает возможность иметь доступную, экономичную химическую добавку, позволяющую получать ощутимый технический и экономический эффект при одновременном экологическом эффекте за счет снижения выбросов промышленных отходов в окружающую среду.

Список литературы

1. Рамачандран В.С. Добавки в бетон: справоч. пособие. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
2. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
3. Ратинов В.Б., Розенберг Т.Н. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
4. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 285 с.
5. Шевченко В.А., Назиров Р.А., Панасенко Л.Н. Химические добавки для бетонов на основе жидких отходов промышленности: монография. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011. – 178 с.
6. Алексеев С.Н. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.
7. Батраков В.Г. Повышение эффективности бетона химическими добавками // Бетон и железобетон, 1988, № 9. – С. 27-29.
8. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. Учебно-справочное пособие. – Ростов н/Д.: Феникс, 2005. – 221 с.

Shevchenko V.A. – candidate of technical sciences, professor

E-mail: kafsmi@mail.ru

Kiselev V.P. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: wkiselev001@yandex.ru

Panasenko L.N. – engineer

E-mail: piluglar@mail.ru

Ivanova L.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: lusya54@yandex.ru

Vasilovskaya G.V. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: vasgv21n@mail.ru

Siberian Federal University

The organization address: 660011, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny, st. 79

An additive-accelerant for concrete hardening on the base of industrial waste

Resume

Research has been carried out on the study of mineralized flow effectiveness – waste of metallurgy – as an accelerant additive for concrete hardening. It has been found out that these flows intensify the process of cement hydration and a set of concrete durability especially in initial period. In the presence of flows the microstructure of the cement stone is modified as for the increase in its density.

To prevent the reinforcement corrosion development in the presence of the salt flows a complex accelerant is suggested including a corrosion inhibitor in addition to the flows. The products phase composition of the new formation of cement stone with the complex accelerant

changes with an emergence of additional products of hydration – hydrochlorinealuminates and calcium hydronitroaluminates, which lead to an additional increase in durability and density of the cement stone and concrete. The use of the accelerant broadens the nomenclature of non-deficit available chemical accelerants and provides: an increase in concrete durability without excessive consumption of binding materials; reduction in cement consumption for obtaining full strength concrete; an increase in the set of concrete durability in initial periods. The use of mineralized (salt) flows in concrete technology allows to improve ecological safety at the expense of industrial waste emission reduction into the surrounding environment.

Keywords: cement stone, concrete, hardening accelerant, salt flow, phase composition, microstructure, durability, corrosion inhibitors.

References

1. Ramachandran V.S. Concrete Additives: Reference Book. – M.: Stroyizdat, 1988. – 575 p.
2. Batrakov V.G. Modified Concrete. Theory and Practice. – M.: Stroyuzdat, 1998. – 768 p.
3. Ratinov V.B., Rozenberg T.N. Concrete Additives. – M.: Stroyizdat, 1989. – 187 p.
4. Gorshkov V.S. Methods of Physical and Chemical Analysis of the Binding Materials. – M.: Vysshaya Shkola, 1981. – 285 p.
5. Shevchenko V.A., Nazirov R.A., Panasenko L.N. Concrete Chemical Additives on the Base of Liquid Industrial Waste: Monography. – Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2011. – 178 p.
6. Alexeev S.N. Inhibitors of Steel Corrosion in Reinforced Concrete Construction. – M.: Stroyizdat, 1985. – 272 p.
7. Batrakov V.G. An Increase in Concrete Effectiveness by Chemical Additives // Concrete and Reinforced Concrete, 1988, № 9. – P. 27-29.
8. Kastornych L.I. Concrete Additives and Building Mortars. Reference Book. – Rostov on Don.: Fenix, 2005. – 221 p.