

Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама

К.т.н., доцент Н.М. Морозов;
ассистент С.В. Степанов;
д.т.н., профессор В.Г. Хозин,*

ФГБОУ ВПО Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Ключевые слова: ускоритель твердения; гальванический шлам; цементный камень; бетон; прочность

Энергетическая ситуация в нашей стране, несмотря на большой процент мировой добычи энергоносителей, такова, что рассмотрение всех предложений, направленных на снижение энергозатрат в процессах производства и потребления, является насущной потребностью.

При производстве бетонных конструкций интенсификация твердения цемента в основном достигается за счет различных способов его термообработки (пропаривание, разогрев, автоклавирование и др.) или путем использования быстротвердеющих и специальных цементов, а также с помощью химических добавок. Ускорение твердения приобретает особое значение при заводском производстве бетонных и железобетонных изделий, так как при этом достигается максимальное использование производственных площадей, повышение оборачиваемости форм и дорогостоящего оборудования [1-5]. В России практически на всех предприятиях по производству бетонных и железобетонных изделий и конструкций главным способом ускорения твердения бетона является его тепловлажностная обработка. В настоящее время на тепловую обработку 1 м³ бетона затрачивается около 0,35-0,6 Гкал тепловой энергии, что сопоставимо с 55-65 кг условного топлива. Это высокие показатели в условиях рыночной экономики, когда становится жизненно необходимым рациональное использование ресурсов и денежных средств.

Одним из эффективных технологических приемов снижения энергозатрат является использование химических добавок – ускорителей твердения. В качестве ускорителей твердения в основном используют соли на основе хлоридов и сульфатов натрия, калия и кальция. Кроме того, применяются оксиды и гидроксиды алюминия. С экономической и экологической точек зрения для производства добавок целесообразно использовать побочные продукты и отходы промышленности [6-9]. Однако для этого необходимы научно-обоснованные способы их применения, базирующиеся на знании химического состава и агрегатного состояния используемого материала [10].

Одним из таких объектов является гальванический шлам, получаемый при обработке алюминиевых изделий, в частности, погонажных профилей для мебельной промышленности. Гальванический шлам – концентрированная водная дисперсия алюминатов – представляет безусловный интерес для применения в качестве добавки в цементные бетоны, однако не в индивидуальном виде, а в комплексе с другими функциональными компонентами, позволяющими улучшить свойства конечного продукта. Основные преимущества многокомпонентных добавок в общем случае выражаются в том, что монодобавки наряду с положительным оказывают и отрицательное влияние на свойства бетонов, что снижает их эффективность.

Основной задачей данной работы является разработка комплексного ускорителя твердения цементных бетонов на основе гальванического шлама.

Гальванический шлам (ГШ) – это материал с высоким содержанием влаги (до 80-90%). После сушки шлам представляет собой кускообразный материал, поэтому для применения в бетоне его необходимо размалывать. В ходе эксперимента мы производили помол в течение 2 мин в пружинной мельнице, в результате был получен порошок серого цвета с удельной поверхностью 350 м²/кг. Химический состав ГШ и содержание в нем химических элементов (мг/кг) представлены в табл.1.

Таблица 1. Химический состав гальванического шлама

Оксиды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП/ 1000
Содержание в %	0,61	0,01	55,47	0,13	<0,01	1,52	1,06	1,90	<0,01	0,05	9,47	29,78

Морозов Н.М., Степанов С.В., Хозин В.Г. Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама

Из всех известных добавок – ускорителей твердения нами были выбраны сульфат калия, сульфат натрия, хлорид натрия, хлорид кальция, поташ как наиболее эффективные по своему основному показателю – ускорению твердения в ранние сроки. Также в качестве предполагаемого ускорителя твердения был выбран ГШ – отход производства алюминиевых профилей – с содержанием оксида алюминия 55%. Для сравнения с ГШ были испытаны чистые продукты: оксид, гидроксид и сульфат алюминия.

Оценка эффективности добавок производилась по изменению их реологических характеристик и сроков схватывания цемента, а также по изменению прочности цементного камня на первые и двадцать восьмые сутки твердения. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наибольшее ускорение схватывания цементного теста наблюдается при добавлении хлорида кальция, сульфата калия, сульфата натрия и ГШ. По эффекту упрочнения в раннем (1 сутки) и нормативном (28 суток) возрасте лучшие показатели имеют сульфат натрия (61,7 и 95,7 МПа), хлорид кальция (62 и 95 МПа) и ГШ (92,7 и 95,5 МПа соответственно). Оксид и гидроксид алюминия также являются ускорителями твердения цемента: 60,2 и 90,3 у первого, 54,2 и 83,4 МПа у второго, соответственно.

Таблица 2. Свойства цементного теста в присутствии электролитов

№ п/п	Добавка	Дозировка, %	НГ, %	Сроки схватывания, час-мин		Прочность, МПа	
				начало	конец	1 сутки	28 суток
1	-	-	24	2-05	3-05	48,0	77,2
2	Сульфат калия	0,5	25,25	1-20	2-40	50,2	78,9
3		1	26,25	1-10	2-30	56,4	85,0
4		2	27,5	0-40	1-50	62,0	83,2
5	Сульфат натрия	0,5	25,25	2-00	2-50	48,9	82,0
6		1	26	1-45	2-40	55,8	88,5
7		2	26,5	1-20	2-10	61,7	95,7
8	Хлорид натрия	0,5	26,0	2-00	2-45	49,7	81,3
9		1	26,5	1-40	2-30	55,2	87,5
10		2	27,25	1-25	2-05	61,5	94,2
11	Хлорид кальция	0,5	25	1-50	2-30	49,2	80,1
12		1	25	1-15	2-00	59,3	88,2
13		2	25,5	0-45	1-10	68,0	95,0
14	Сульфат алюминия	0,5	24,5	0-55	1-50	51,7	83,4
15		1	25,5	0-45	1-20	58,2	87,3
16		2	27,0	0-35	0-55	54,3	85,6
17	Al(OH) ₃	0,5	27,0	2-00	3-10	48,0	76,7
18		1	27,5	2-10	3-15	50,3	79,8
19		2	28,5	2-20	3-20	51,8	81,4
20	Al ₂ O ₃	0,5	26,75	1-50	3-05	48,2	78,9
21		1	28,0	1-40	2-40	51,8	80,4
22		2	29,0	1-30	2-30	57,2	83,3
23	ГШ	0,5	26,0	1-25	2-40	50,2	81,3
24		1	26,5	1-10	2-05	56,0	89,2
25		2	27,0	1-00	1-55	63,7	95,5

Следует отметить, что чистый гидроксид алюминия при этом не является ускорителем схватывания, наоборот, он несколько замедляет сроки (2ч 20мин и 3ч 20мин – начало и конец, по сравнению с 2ч 5мин и 3ч 5 мин у контрольного образца, соответственно). ГШ обладает высокой активностью по поглощению оксида кальция [11], так как в результате реакции происходит образование этtringита.

Как известно, хлорид кальция вызывает коррозию арматуры. Эту добавку запрещено использовать в железобетонных изделиях. Сульфат натрия и гальванический шлам показали практически одинаковые результаты, как по ускорению схватывания цемента, так и по набору прочности цементного камня. Тем самым, целесообразно дальнейшее исследование гальванического шлама как ускоряющего компонента в составе будущего комплексного модификатора.

Из-за высокой удельной поверхности ГШ нормальная густота цемента резко возрастает, поэтому для снижения водопотребности целесообразно вводить добавки-суперпластификаторы.

Основным критерием эффективности пластифицирующих добавок является снижение водопотребности цементных систем (водоредуцирующий показатель) [12-18]. Оптимальное количество добавок определяется по изменению прочностных показателей бетона [19, 20]. В нашей работе выполнены поисковые исследования по подбору и сравнению оптимальных дозировок и оценке влияния суперпластификатора С-3 и гиперпластификатора Melflux 2651F на реологические и структурно-механические характеристики цементных систем.

Основу суперпластификатора С-3 составляют натриевые соли продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида. Melflux 2651F – порошок на основе модифицированного полиэфиркарбоксилата, полученный методом распылительной сушки. Дозировка добавки С-3 варьировалась от 0,2 до 1,2% от массы цемента, а добавки Melflux 2651F – от 0,1 до 0,5%.

Если же проанализировать значения прочности цементного камня в первые часы и сутки твердения (табл.3), то видно, что оптимальной дозировкой С-3 является 1% (состав 6), так как при данной дозировке наблюдается наибольшее увеличение прочности в 12 часов твердения и далее, в отличие от добавки Melflux. Так, прочность через 12 часов в 3 раза больше, чем у бездобавочного состава.

Таблица 3. Составы и прочность модифицированного цементного камня

№ состава	Цемент, г	Вода, мл	С-3, %	Melflux, %	ГШ, %	В/Ц	Прочность на сжатие, МПа в возрасте			
							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		95	1,2	-	-	0,19	10,9	24,2	45,3	107
5		103	0,8	-	2	0,21	31,1	41,1	50,9	102
6		101	1	-	2	0,20	37,7	45	54,1	108
7		101	1,2	-	2	0,20	36,2	44,0	52,8	109
8		100	-	0,1	-	0,20	13,1	29,8	41,2	94,0
9		96	-	0,2	-	0,19	12,9	26,7	37,2	100
10		92	-	0,3	-	0,18	10,9	22,3	33,2	107
11		104	-	0,1	2	0,21	35,8	43,1	52,3	96
12		101	-	0,2	2	0,20	33,7	41,7	51,7	106
13		95	-	0,3	2	0,19	29,1	39,2	47,2	113

Поэтому в качестве оптимальных были выбраны дозировки 1% (от массы цемента) суперпластификатора С-3 и 2% гальванического шлама. В результате можно совместно использовать суперпластификатор С-3 и ГШ как комплексный ускоритель твердения цементных бетонов (ГШС).

Для оценки эффективности разработанной комплексной добавки ГШС были исследованы свойства различных бетонных смесей с добавкой и без нее. В качестве заполнителей использовали речной гравий фракции 5-20 м и кварцевый песок с модулем крупности 2,2. В качестве вяжущего использовали Мордовский цемент ЦЕМ I 42,5Б. Количество воды варьировалось в зависимости от требуемой подвижности смеси. Были выбраны три марки подвижности: П1, П3 и П5. В результате исследовано влияние подвижности бетонных смесей на эффективность комплексного ускорителя твердения бетонов ГШС, произведена оценка влияния комплексной ускоряющей добавки на воздухоовлечение (Вв) и плотность бетонной смеси. Составы бетонных смесей и их свойства представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, плотность бетонных смесей при увеличении подвижности уменьшается, при этом использование комплексного ускорителя позволяет несколько увеличить этот показатель. Введение комплексной добавки снижает водопотребность бетонных смесей. Также видим, что использование разработанной добавки позволяет снизить воздухоовлечение Морозов Н.М., Степанов С.В., Хозин В.Г. Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама

бетонных смесей, особенно на высокоподвижных смесях. Снижение воздухововлечения позволяет получать бетоны более плотной структуры, что положительно сказывается на свойствах долговечности.

Таблица 4. Составы бетона и свойства бетонной смеси

№ состава бетона	Расчетный расход компонентов бетона, кг/м ³					В/Ц	Подвижность (ОК), см	Вв, %	Расчетная плотность бетонной смеси, кг/м ³
	Цемент	Гравий	Песок	Вода	ГШС				
1	350	1050	850	170	-	0,49	4	2,8	2420
2	350	1050	850	143	10,5	0,41	4	2,8	2404
3	350	1050	850	193	-	0,55	15	2,7	2430
4	350	1050	850	159	10,5	0,45	15	2,2	2415
5	350	1050	850	218	-	0,62	24	2,1	2432
6	350	1050	850	184	10,5	0,52	25	1,4	2430

Влияние подвижности бетонных смесей на эффективность комплексного ускорителя твердения бетонов представлено на рис. 1. Как видно из рис. 1, с увеличением подвижности бетонных смесей прочность образцов понижается, так как увеличивается водопотребность. Так, прочность образцов без добавки, имевших подвижность П1 и твердевших в нормальных условиях, составила 8 МПа, прочность при подвижности П3 составила 6,5 МПа, при подвижности П5 – 4,4 МПа. При введении добавки в состав бетонных смесей прочность бетона увеличивается на 95-105%, т.е. эффективность комплексного ускорителя твердения не зависит от подвижности. Добавка ГШС позволяет обеспечить ускоренный набор прочности бетона и повысить ее в два раза.

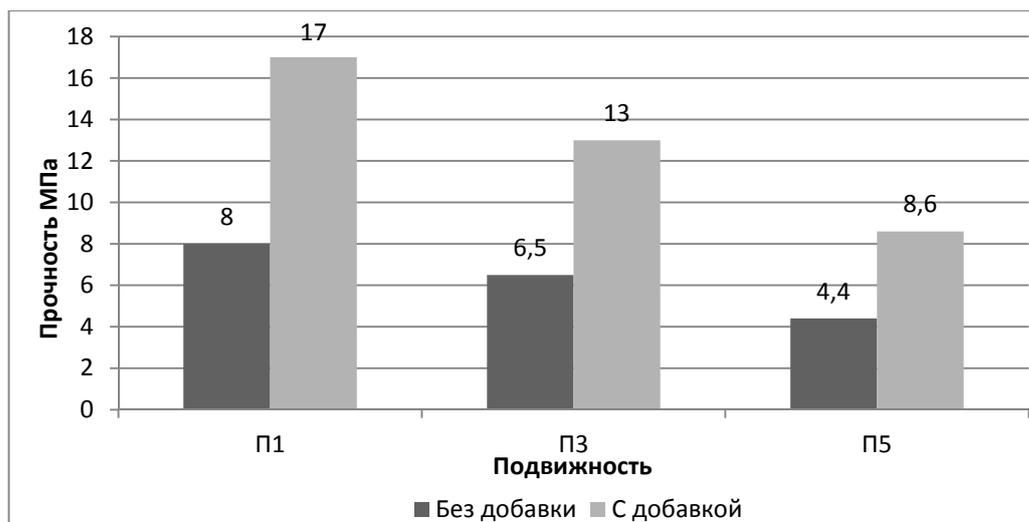


Рисунок 1. Влияние подвижности бетонных смесей на прочность бетонных образцов в возрасте 1 суток

В возрасте 28 суток прочность бетона с добавкой ГШС также выше, чем прочность бездобавочного состава. При подвижности смеси П1 прочность контрольного состава была 38,4 МПа, прочность бетона с ГШС – 50,1 МПа, при подвижности П3 прочность контрольного состава была 33,8 МПа, прочность бетона с ГШС – 43,7 МПа, при подвижности П5 прочность контрольного состава была 27,4 МПа, прочность бетона с ГШС – 36,1 МПа. Увеличение прочности бетона при введении добавки ГШС составило в итоге от 29 до 32%.

Для оценки эффективности применения комплексного ускорителя твердения ГШС была проведена апробация на производстве тротуарной плитки. Использование добавки ГШС позволило снизить расход цемента на 10% и ускорить набор распалубочной прочности, что в итоге снизило себестоимость изделий.

Выводы

1. В результате исследований показано, что гальванический шлам позволяет сократить сроки схватывания цементного теста и повысить прочность цементного камня в первые и двадцать восьмые сутки нормального твердения.

2. Установлено, что наиболее эффективно гальванический шлам работает в сочетании с суперпластификатором С-3. В этом случае прочность цементного камня уже в первые часы твердения увеличивается в 3 раза, а прочность бетона увеличивается в первые сутки нормального твердения на 100%.

3. Показано, что использование гальванического шлама в составе цементных бетонов является эффективной возможностью его утилизации, что решает важную экологическую проблему.

Литература

1. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект, 1998. 768 с.
2. Li Guozhong, Li Jianguan, Guan Ruifang, Sui Su, Liu Huashi.. Forschungen zur wasserfestigkeit von Gips material // Zement Kalk Gips. 2003. Vol. 56. №08/09. Pp. 87-95.
3. Тараканов О. В., Пронина Т. В. Химические добавки в растворы и бетоны / ПГУАС. Пенза, 2007. 102 с.
4. Pistilli M. F. The Variability of Condensed Silica Fume from a Canadian Source and its Influence on the Properties of Portland Cement Concrete // Cement, Concrete and Aggregate. 1984. Vol. 6. №1. Pp. 33-37.
5. Морозов Н. М., Хозин В. Г., Мугинов Х. Г. Особенности формирования структуры модифицированных песчаных бетонов // Строительные материалы. 2010. №9. С. 72-73.
6. Тараканов О. В. К вопросу об использовании нейтрализованных шламов в производстве строительных растворов и бетонов // Экономика природопользования и природоохраны: Тез. докл. межд. науч.-практ. конф. Пенза, 2002. С. 95-100.
7. Bensted Y. Early Hydration behaviour of Portlandcement in water. Calcium Chloride and Calcium Formiate Solution // Int. Conf. on cement and Concrete admixtures and improving addibives. Mons, Belgium. 1977. Pp. 124-129.
8. Генцлер И. В. Влияние гальванических осадков на свойства бетонных смесей и бетонов. // Известия Вузов. Строительство. 1999. №7. С. 67-70.
9. Коренькова С. Ф., Миронова А. С. Нанотехнологичный материал для структурных фасадных покрытий // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2008. №10. С. 60–61.
10. Соломатов В. И., Коренькова С. Ф., Чумаченко Н. Г. Новый подход к проблеме утилизации отходов стройиндустрии // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2000. №1. С. 28-29.
11. 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.
12. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
13. Гордеев Е. В. Выбор химических добавок, модифицирующих прочность бетона // Технологии бетонов. 2001. №7-8. С. 21-24.
14. Walraven J. C., De Uitdaging van Het. Hoogwaardig Beton // Cement. 1990. №2. Pp. 6-8.
15. Aggarwal P., Aggarwall Y. Siddique R., Gupta S. M.. Self-Compacting Concrete – Procedure for Mix Design // Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. 2008. Issue 12. Pp.15-24.
16. Okamura H., Ouchi M. Self-Compacting Concrete // Journal of Advanced Concrete Technology. 2003. Vol. 1. №1. Pp. 5-15.
17. Морозов Н. М., Хозин В. Г., Боровских И. В., Степанов С. В. Высокопрочные цементные бетоны для дорожного строительства // Строительные материалы. 2009. №11. С. 15-17.
18. Андреева А. Б. Пластифицирующие и гидрофобизирующие добавки в бетонах и растворах. М.: Высшая школа, 1988. 55 с.
19. Морозов Н. М., Боровских И. В., Хозин В. Г., Авксентьев В. И., Мугинов Х. Г. Влияние компонентов песчаного бетона на воздухоовлечение при его приготовлении // Известия КазГАСУ. 2011. №3. С. 129-133.
20. Таубе П. Г., Вернигорова В. Н., Хаскова Т. Н. Влияние добавок суперпластификаторов на свойства портландцемента // Цемент. 1983. №2. С. 17.

* Николай Михайлович Морозов, г. Казань, Россия
Тел. моб.: +7(903)314-42-26; эл. почта: nikola_535@mail.ru

© Морозов Н.М., Степанов С.В., Хозин В.Г., 2012

Морозов Н.М., Степанов С.В., Хозин В.Г. Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама

doi: 10.5862/MCE.33.10

Concrete hardening accelerator containing galvanic sludge

S.V. Stepanov;**N.M. Morozov;****V.G. Khozin,***Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia**+7(903)314-42-26; e-mail: nikola_535@mail.ru*

Key words

hardening accelerator; galvanic sludge; cement stone; concrete; strength

Abstract

One of the most effective ways to reduce power inputs to the manufacture of concrete and reinforced concrete products is the use of hardening accelerator additives that reduce the time or lower the temperature of thermal processing. From economic and ecological points of view it is expedient to use the by-products and waste industry for the production of additives.

In this paper we propose the use of galvanic sludge, which structure contains oxide, hydroxide and aluminum sulphate. Its use leads to an increase in the strength of cement stone in the first hours and days of hardening, as the number of Ettringite increases in the system.

As galvanic sludge is a fine product, it is more effectively used in conjunction with superplasticizer, resulting in a complex chemical additive. Application of such additives enables to triple the durability of the cement stone at the age of 12 hours, and to increase in two times the concrete strength at the age of 1 day of hardening. The effectiveness of additives remains constant when changing the mobility of the mixture, that allows applying it in different ways of forming concrete products.

References

1. Batrakov V.G. *Modifitsirovannyye betony. Teoriya i praktika* [Modified concrete. Theory and practice]. Moscow: Technoproekt, 1998. 768 p. (rus)
2. Li Guozhong, Li Jianguan, Guan Ruifang, Sui Su, Liu Huashi. Forschungen zur wasserfestigkeit von Gips material. *Zement Kalk Gips*. 2003. Vol. 56. No. 08-09. Pp. 87 – 95.
3. Tarakanov O.V., Pronina T.V. *Khimicheskiye dobavki v rastvory i betony* [Chemical additives in mortars and concretes]. Penza: PGUAS, 2007. 102 p. (rus)
4. Pistilli M.F. Portland Cement Concrete. *Cement, Concrete and Aggregate*. 1984. Vol. 6. No. 1. Pp. 33-37.
5. Morozov N.M., Khozin V.G., Muginov H.G. *Stroitelnyye materialy*. 2010. No. 9. Pp.72-73. (rus)
6. Tarakanov O.V. *Ekonomika prirodopolzovaniya i prirodookhrany: Tez. dokl. mezhd. nauch.-prakt. konf.* [Economics of nature management and nature conservation: international scientific and practice conference proceedings]. Penza, 2002. Pp. 95-100 (rus)
7. Bensted Y. Early Hydration behaviour of Portlandcement in water. Calcium Chloride and Calcium Formiate Solution. *Int. Conf. on Cement and Concrete Admixtures and Improving Additives*. Mons, Belgium, 1977. Pp.124-129.
8. Genzler I.V. *Izvestiya Vuzov. Stroitelstvo*. 1999. No. 7. Pp. 67-70. (rus)
9. Korenkova S.F., Mironova A.S. *Stroitelnyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*. 2008. No. 10. Pp. 60-61. (rus)
10. Solomatov V.I., Korenkova S.F., Chumachenko N.G. *Stroitelnyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*. 2000. No. 1. Pp.28-29. (rus)
11. Khozin V.G., Morozov N.M., Stepanov S.V. *Tsement i yego primeneniye*. 2011. No. 3. Pp. 129-131. (rus)
12. Bagenov Y.M. *Tekhnologiya betona* [Technology of concrete]. Moscow: ASV, 2002. 500 p. (rus)
13. Gordeyev E.V. *Tekhnologii betonov*. 2011. No. 7-8. 2011. Pp.21-24. (rus)
14. Walraven J.C., De Uitdaging van Het. Hoogwaardig Beton. *Cement*. 1990. No. 2. Pp. 6-8.
15. Aggarwal P., Aggarwal Y., Siddique R., Gupta S. M.. Self-Compacting Concrete - Procedure for Mix Design. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*. 2008. Issue 12. Pp. 15-24.

16. Okamura H., Ouchi M. Self-Compacting Concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2003. Vol.1. No. 1. Pp. 5-15.
17. Morozov N.M., Khozin V.G., Borovskikh I.V., Stepanov S.V. *Stroitelnyye materialy*. 2009. No. 11. Pp. 15-17. (rus)
18. Andreeva A.B. *Plastifitsiruyushchiye i gidrofobiziruyushchiye dobavki v betonakh i rastvorakh* [Plastifying and hydrofobizator additives for concrete and solutions]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988. 55 p. (rus)
19. Morozov N.M. et al.. *Izvestiya KSUAE*. 2011. No. 3. Pp. 129-133. (rus)
20. Taube P.G., Vernigorova V.N., Haskova T.N. *Tsement*. 1983. No. 2. Pp. 17. (rus)

Full text of this article in Russian: pp. 67-71