

## ОБЕСПЕЧЕНИЕ СОХРАННОСТИ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ С ПРОТИВОМОРОЗНЫМИ ДОБАВКАМИ И УСКОРИТЕЛЕМ ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Шевченко В.А.<sup>1</sup>, Панасенко Л.Н.<sup>1</sup>, Киселев В.П.<sup>1</sup>, Иванова Л.А.<sup>1</sup>, Терехова И.И.<sup>1</sup>

*ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»<sup>1</sup>, Россия, Красноярск, (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82), e-mail: [kafsmi@mail.ru](mailto:kafsmi@mail.ru)*

Приведены результаты исследований свойств бетона с противоморозной добавкой и ускорителем твердения, полученных на основе солевых стоков производства цветных металлов. Показана эффективность добавки как ускорителя твердения в зависимости от условий выдерживания бетона и как противоморозной добавки в сравнении с современными традиционными добавками этого класса. Предложена комплексная добавка на основе солевых стоков, обеспечивающая противоморозный эффект и повышение прочности бетона при обеспечении сохранности арматуры в течение длительного времени. Представлены результаты исследований состояния арматуры в бетоне с добавкой солевых стоков, являющихся солями-электролитами. Показано, что по эффективности действия как ускоритель твердения и как противоморозная химическая добавка для бетонов на основе отходов металлургического производства не уступает традиционным современным добавкам, специально синтезируемым и дорогостоящим.

Ключевые слова: бетон, цементный камень, солевые стоки, ускоритель твердения, прочность, противоморозные добавки, коррозия арматуры.

## PROVISION OF ARMATURE PRESERVATION IN CONCRETE WITH ANTI-FROST ADDITIVES AND HARDENING ACCELERANT ON THE BASE OF INDUSTRIAL WASTE

Shevchenko V. A.<sup>1</sup>, Panasenko L. N.<sup>1</sup>, Kiselev V. P.<sup>1</sup>, Ivanova L. A.<sup>1</sup>, Terehova I. I.<sup>1</sup>

*FSAEI HPE Siberian Technical University<sup>1</sup>, Russia, Krasnoyarsk, (660041, pr. Svobodny, 82) e-mail: [kafsmi@mail.ru](mailto:kafsmi@mail.ru)*

The results of research of concrete properties with anti-frost additive and hardening accelerant received on the base of salt waste drain production of non-ferrous metals are presented. The efficiency of the additive is shown as an accelerant of hardening depending on the conditions of concrete curing and as an anti-frost additive in comparison with modern traditional additives of this class. Complex additive on the base of salt drain is suggested that provides an anti-frost effect and an increase in concrete hardening while providing armature preservation for a long time. The results of research of the armature state in concrete with the addition of salt drain serving as salt electrolytes are analyzed. It has been shown that the chemical additive for concrete on the base of metallurgical production waste serving as an accelerant with anti-frost properties is not inferior to traditional modern additives that are expensive and specially synthesized.

Keywords: concrete, cement stone, salt drain, hardening accelerant, durability, anti-frost additives, armature corrosion.

### Введение

Производство бетонных монолитных работ в условиях Красноярского края требует тщательного выбора эффективных и экономически выгодных технологий выполнения работ. В связи с тем, что характерной климатической особенностью региона является длительный период времени с низкими положительными и отрицательными температурами, при которых твердение бетона происходит медленно, так как замедляется процесс гидратации вяжущего, то для обеспечения прочностных показателей бетона в проектные сроки следует обеспечить интенсификацию реакции гидратации цемента в ранние сроки при положительных температурах и предотвратить замерзание жидкой фазы бетона при отрицательных температурах. Создание необходимых условий для обеспечения наличия жидкой фазы в

бетоне возможно или за счет сохранения положительной температуры (до набора бетоном критической прочности), или искусственного понижения температуры замерзания жидкой фазы за счет применения добавок. Применение химических добавок является одним из наиболее доступных и гибких способов управления технологией производства монолитного бетона и регулирования его свойств.

Современный строительный рынок располагает широкой номенклатурой различных добавок, которые в большинстве случаев представлены дорогостоящими продуктами отечественного и импортного производств. Вместе с тем, наряду с химически чистыми и специально синтезируемыми продуктами, в качестве химических добавок для бетонов возможно применение крупнотоннажных отходов различных производств. Поэтому альтернативой дорогостоящим, специально синтезируемым добавкам могут быть попутные продукты различных отраслей промышленности. С этой точки зрения внимания заслуживают жидкие отходы Красноярского завода цветных металлов, образующиеся в результате аффинажа драгоценных металлов.

**Цель работы** заключалась в исследовании возможности использования солевых стоков ОАО «Красцветмет» в качестве химической добавки для бетонов и железобетона с обеспечением сохранности арматуры в пассивном состоянии, что дополнительно обеспечит снижение экологической нагрузки на окружающую среду за счет уменьшения объема выбросов этих отходов.

**Материалы и методики исследований.** В ходе экспериментальных исследований для приготовления цементного теста и бетонов использовались материалы, которые применяются на заводах ЖБИ г. Красноярска – портландцемент Красноярского цементного завода марки ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н; щебень и песок Березовского карьера, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 8267-93; солевые стоки ОАО «Красцвет» усредненной пробы; химические добавки аналогичного эффекта действия, имеющиеся на строительном рынке. Для оценки эффективности солевых стоков как противоморозной добавки и как ускорителя твердения использовали методики, приведенные в ГОСТ 30459-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности»; ГОСТ 310-81 «Цементы. Методы испытаний»; ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам»; ГОСТ 31383-2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний». Фазовый состав продуктов гидратации цементного камня в сочетании с солевыми стоками изучали на дифрактометре D8 ADVANCE.

**Результаты исследований**

Анализ химического состава жидких отходов ОАО «Красцветмет» показал, что растворы промстоков содержат в своем составе соли-электролиты, представленные хлоридами кальция и натрия, которые относятся, как известно [2; 4], к добавкам-ускорителям схватывания цементного теста и твердения бетона. Химический состав стоков и их физические свойства представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Состав и свойства промстоков ОАО «Красцветмет»**

Наименование показателя	Содержание CaCl <sub>2</sub> , г/л	Содержание NaCl, г/л	Концентрация солей, %	Плотность раствора, г/л	Температура замерзания, °С
Значение показателя	186,2	189,4	29,0	1,30	- 24

Расход стоков в составе цементного теста и бетона назначали по активному веществу (от 1 до 5% от массы цемента). По результатам экспериментов выявлено, что использование солевых стоков в цементном тесте не оказывает существенного влияния на его водопотребность (нормальную густоту), но при этом сокращает сроки схватывания в 2–2,5 раза. При этом интенсифицируется процесс твердения вяжущего в начальные сроки и в более позднем возрасте, 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

Присутствие солей-электролитов в цементном тесте увеличивает степень гидратации силикатной фазы портландцемента, приводит к появлению новообразований, представленных гидрохлоралюминатами кальция, способствует увеличению прочности и формированию более плотной структуры цементного камня [6], что подтверждается результатами рентгенофазового анализа, рис. 1.

Увеличение степени гидратации приводит к повышению прочности цементного камня, что дает возможность экономии вяжущего для получения равнопрочных цементных бетонов и растворов и сокращения продолжительности твердения до набора отпускной или проектной прочности. Оптимальным расходом минерализованных стоков в составе бетона является их содержание от 2 до 4% от массы вяжущего по активному веществу.

Эффект стоков как ускорителя твердения позволяет либо увеличить прочность бетона без увеличения расхода цемента, либо снизить расход цемента для получения равнопрочных бетонов (табл. 3).

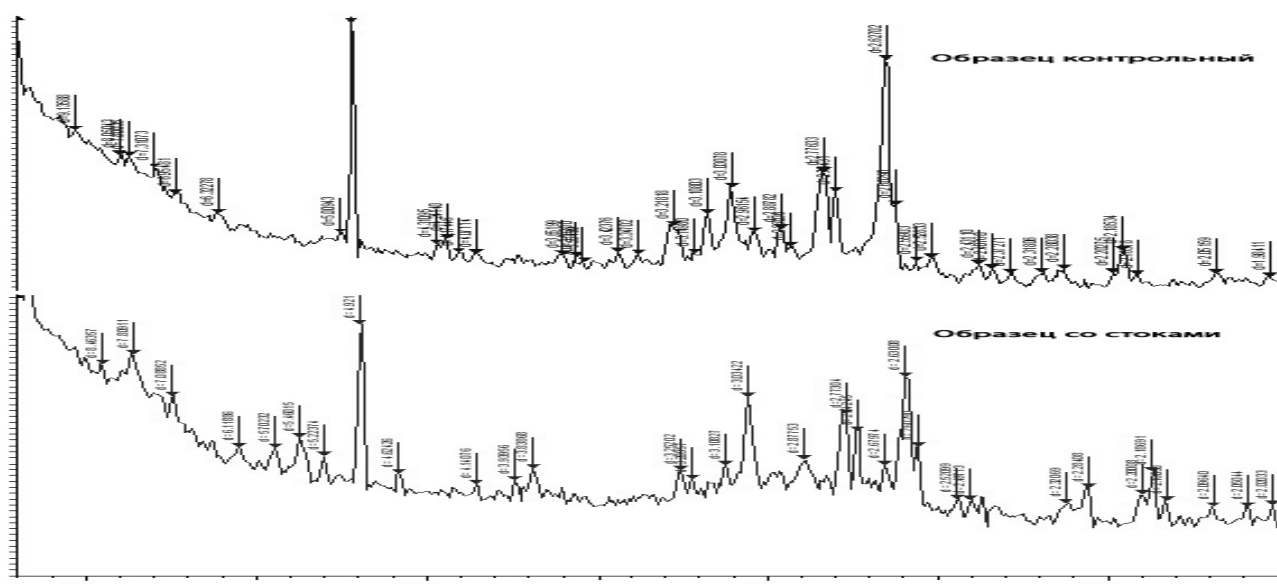


Рис. 1. Дифрактограммы цементного камня

Таблица 3

Прочность бетонов со стоками и сниженным расходом цемента

Расход цемента, кг/м <sup>3</sup>	Снижение расхода цемента, %	Прочность при сжатии, МПа		
		после ТВО	на 28 суток после ТВО	на 28 суток твердения в н.у.
350 (б/д)	-	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 (б/д)	-	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

Анализ полученных данных показал, что для получения равнопрочных бетонов и в целях экономии цемента возможно снижение его расхода в пределах 10-20%.

Вместе с тем использование химических добавок, содержащих соли-хлориды, ограничивается бетонными изделиями и железобетонными элементами неотчетственных сооружений, так как в присутствии хлоридов в железобетонных элементах возможен процесс коррозии стали. [1]. Когда у поверхности арматуры образуется среда, содержащая достаточное количество молекул кислорода или анионов агрессивных веществ, например ионов  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  и других, начинается депассивация стали. Применение в бетоне солей-электролитов, содержащих ионы  $\text{Cl}$ , может привести к развитию коррозии стальной арматуры.

Обычные бетоны на портландцементе, как правило, в своем исходном состоянии обладают достаточной пассивирующей способностью по отношению к арматуре, т.е. обеспечивают первичную защиту стали от коррозии за счет высокощелочной среды жидкой фазы. В такой среде стальная арматура, находящаяся в бетоне, покрывается пленкой из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Толщина этой пленки составляет примерно 80–100 Å, что вполне достаточно для того, чтобы защитить стальную арматуру от воздействия агрессивной внешней среды [5].

Поскольку основным критерием успешной эксплуатации железобетонных конструкций является совместная работа бетона и стальной арматуры, то повысить защитную способность бетона со стоками по отношению к арматуре возможно за счет использования добавок-ингибиторов, замедляющих или предотвращающих реакции металла с окружающей средой.

Механизм действия добавок-ингибиторов коррозии стал заключается в том, что в их присутствии происходит быстрое окисление растворимого оксида двухвалентного железа с образованием на поверхности стали пассивирующих защитных пленок из гидроксида железа. Постепенно из области действия коррозии исключаются новые участки поверхности стали, и процесс коррозии прекращается [3].

Защитная способность бетона с комплексной добавкой, сочетающей солевые стоки и ингибитор коррозии, была изучена электрохимическим методом путем снятия анодных поляризационных кривых, которые выражают зависимость плотности тока от величины потенциала и оформляются в виде графиков.

Сталь находится в пассивном состоянии, если при снятии анодной поляризационной кривой потенциалу + 300 мВ по каломельному электроду соответствует плотность тока не более 10 мкА/см<sup>2</sup>. Если плотность тока составляет от 10 до 25 мкА/см<sup>2</sup>, то сталь находится в неустойчиво-пассивном состоянии, и возможно развитие коррозии. Величина тока более 25 мкА/см<sup>2</sup> указывает на наличие и дальнейшее развитие коррозии стальной арматуры.

Анодные поляризационные кривые арматурной стали при коррозионных испытаниях в тяжелых бетонах, затворенных минерализованными стоками и водой, приведены на рис. 2-4.

Электрохимическими исследованиями установлено, что защитная способность бетонов по отношению к стальной арматуре при наличии в них солевых стоков в количестве 3–4% от массы цемента по активному веществу не изменяется в начальные сроки и до 180 суток.

В более поздние сроки в бетоне со стоками возможно развитие коррозии, что явно выражено по анодной поляризационной кривой 4 на рис. 3. Это объясняется тем, что в присутствии хлоридов коррозия стали развивается вследствие разрушения хлорид-ионами защитной пленки на металле. Ионы  $Cl^-$ , вступая в химическое взаимодействие, преобразуют защитную пленку из оксида железа в растворимый хлорид железа.

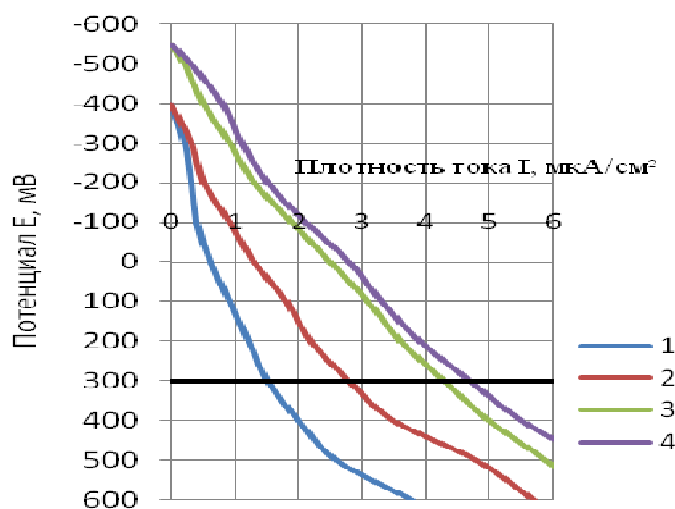


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые стальной арматуры в бетоне без добавок: 1 – 28 суток; 2 – 60 суток; 3 – 180 суток; 4 – 365 суток

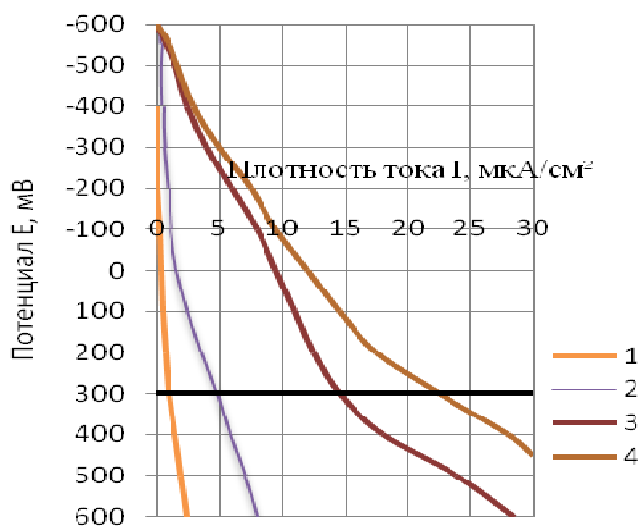


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые стальной арматуры в бетоне со стоками (3% от массы цемента): 1 – 28 суток; 2 – 60 суток; 3 – 180 суток; 4 – 365 суток

При дополнительном введении в состав бетонной смеси со стоками и ингибитором - нитритом натрия в количестве 1,5–2% развитие коррозии арматуры прекращается, так как ионы  $\text{NO}_2^-$  способны вытеснять с поверхности металла адсорбированные хлорид-ионы и пассивировать сталь.

По анодной поляризационной кривой 2 на рис. 4 видно, что сталь в бетоне в присутствии стоков и ингибитора НН в возрасте 365 сут. находится в пассивном состоянии, т.к. потенциалу +300 мВ соответствует плотность тока не более 10 мкА/см<sup>2</sup>.

Визуальным осмотром поверхности арматурных стержней, извлеченных из бетона с соевыми стоками в сочетании с ингибитором коррозии, очагов коррозии не выявлено, в отличие от образцов арматуры, извлеченной из бетона с соевыми стоками в возрасте 365 сут.

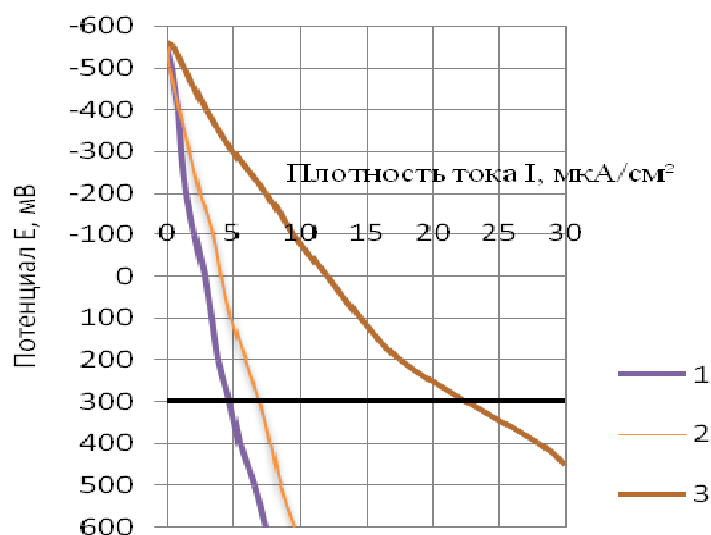


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые стальной арматуры в бетоне в возрасте 365 суток: 1 – бетон без добавок; 2 - бетон с соевыми стоками (3% от массы цемента) и нитритом натрия (2% от массы цемента); 3 – бетон соевыми стоками

Дополнительным эффектом введения ингибитора в состав бетона с соевыми стоками является интенсификация процесса набора прочности цементного камня и бетона и способность к твердению в условиях отрицательных температур [7].

Эффективность стоков как противоморозной добавки определяли по набору прочности бетона, твердевшего при отрицательной температуре в сравнении с прочностью образцов, твердевших в нормальных условиях. Условия твердения при отрицательной температуре были приняты лабораторными (в морозильной камере с постоянной температурой  $-18 \pm 2$  °С) и естественными с колебаниями температур от + 5 до -30 °С (при выдерживании образцов бетона на улице в зимний период года). Испытания стоков как противоморозной добавки, проведенные в сравнении с традиционными противоморозными добавками, показали, что

эффективность солевых стоков сопоставима с существующими современными специально синтезируемыми добавками, о чем свидетельствуют данные табл. 4.

Таблица 4

Прочность бетона с противоморозными добавками

Вид добавки	Прочность при сжатии, МПа /%, условия твердения		
	нормальные	естественные	при -20 °С
Без добавки	42,4 / 100	10,4 / 24,4	-
ПМП-1	51,7 / 122	25,8 / 50,1	16,1 / 31,2
Nord	47,1 / 111	17,8 / 37,9	13,0 / 27,6
Криопласт П25-1	47,9 / 113	18,4 / 38,4	13,6 / 28,4
Стоки + NaNO <sub>2</sub>	52,5 / 124	25,9 / 49,3	16,7 / 31,8

### Выводы

1. Эффект стоков как ускорителя твердения позволяет либо увеличить прочность бетона без увеличения расхода цемента, либо снизить расход цемента для получения равнопрочных бетонов.

2. В железобетонных конструкциях целесообразным является совместное использование со стоками добавки ингибитора коррозии - нитрита натрия, что обеспечивает не только повышение прочности, но и сохранение арматуры в пассивном состоянии на протяжении длительного срока эксплуатации.

3. Эффективность солевых стоков как противоморозной добавки сопоставима со специально синтезируемыми добавками этого класса, что обеспечивает возможность получения химической добавки для проведения бетонных работ в зимних условиях без удорожания монолитных работ при одновременном снижении экологической нагрузки на окружающую среду.

### Список литературы

1. Алексеев С.Н. [и др.] Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. – М. : Стройиздат, 1985. – 272 с.
2. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. - 2-е изд., перераб. и доп. - М., 1998. - 348 с.
3. Добавки в бетон : справочное пособие / В.С. Рамачандран [и др.]; под ред. В.С. Рамачандрана. – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.
4. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы : учебно-справочное пособие. – Ростов н/Д : Феникс, 2005. - 98 с.



5. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1980. – 79 с.
6. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.Н. Розенберг. – М. : Стройиздат, 1989. – 187 с.
7. Шевченко В.А. Химические добавки для бетонов на основе жидких отходов промышленности : монография / В.А. Шевченко, Р.А. Назиров, Л.Н. Панасенко. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2011. – 178 с.

**Рецензенты:**

Бурученко А.Е., д.т.н., профессор, зав. кафедрой физики, ИФП, СФУ, г. Красноярск.

Емельянов Р.Т., д.т.н., профессор, зав. кафедрой инженерных систем зданий и сооружений, ИСИ, СФУ, г. Красноярск.