

УДК 691.335

Сычугов С.В. – аспирант

E-mail: stas_sychugov@udm.ru

Ижевский государственный технический университет

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ШЛАМА ДЛЯ АКТИВАЦИИ АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО

АННОТАЦИЯ

Ангидритовые вяжущие относятся к классу воздушных вяжущих веществ, изделия на их основе твердеют и набирают прочность в воздушных условиях. У ангидритовых вяжущих веществ есть ряд преимуществ, однако широкое их применение ограничено в связи с особенностями химического строения.

В настоящих исследованиях изучалась возможность активации ангидритовых вяжущих отходами производства завода «Аксион-Холдинг» – гальваническим шламом. Анализ данных о химическом составе показал наличие в шламах активных компонентов, обладающих вяжущими свойствами. Для повышения активности шлама был произведен обжиг техногенного отхода в интервале температур 600ч1000 °С, после чего исследовались его физико-химические свойства: влияние на скорость гидратации вяжущего, способность повышения прочности при сжатии и изгибе и т.п.

В результате опытов было получено низкомарочное вяжущее, модифицированное обожженным шламом, с повышенными характеристиками прочности при сжатии 30-40 % по сравнению с контрольным образцом.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ангидритовые вяжущие, активация, гальванический шлам, скорость гидратации.

S.V. Sychugov – post-graduate student

Izhevsk State Technical University

USING GALVANIC SLUDGE FOR HARDENING ANHYDRITE ASTRINGENT ACTIVATION

ABSTRACT

Anhydrite astringents apply to air classes of astringent materials, that is why articles and constructions based on anhydrite become hard and gather durability in air environment. This sort of material has some advantages, but wide usage is limited by peculiarities of chemical structure.

The researches have shown that the possibility of strengthening anhydrite astringents by galvanic sludge has been examined. This sludge is the deviations of galvanic industry production, which are made at Axion-Holding Izhevsk Motor Factory. As a result of the chemical analysis of galvanic sludge, the presence of active components was detected. Binding capacities were found out. To improve the binding capacities, the sludge was burned in the range of temperature 600ч1000 degrees. Then the chemical and physical properties of the sludge were examined. The properties are the influence on speed aqutation of astringent, durability hardening by pressure and bending, etc.

As a result a low-grade astringent material modified by sludge was received. This material has hardened the durability when pressured. The durability received is 30-40 percent harder in comparison with that of check sample.

KEYWORDS: anhydrite astringents, strengthening, galvanic sludge, speed aqutation.

Введение

Ангидритовые вяжущие относятся к классу воздушных вяжущих веществ, изделия на их основе твердеют и набирают прочность в воздушных условиях. По сравнению с гипсовыми, используемыми чаще всего, у ангидритовых вяжущих веществ есть ряд преимуществ: обладают высокой конечной прочностью, которая с течением времени увеличивается, имеют лучшую водостойкость, как следствие – менее подвержены деформативности во влажных условиях [1, 2]. Однако твердение

ангидритовых композиций протекает значительно медленнее по сравнению с гипсовыми [3, 10], что ограничивает их в применении или требует введения в состав активаторов и ускорителей твердения.

Известны ангидритовые вяжущие, получаемые обжигом двухводного гипса или природного ангидрита [3], в то же время возможно получение ангидритовых вяжущих помолом природного ангидрита с добавлением для интенсификации твердения щелочных активаторов гидратации и твердения ангидрита.

Для решения задачи необходимо привести основные виды активаторов для ангидритового вяжущего и доказать, что можно в качестве таковых использовать шламы, так как в них присутствуют соединения, способствующие ускорению гидратации:

1. Подобрать составы, обеспечивающие интенсификацию твердения ангидритовых вяжущих;
2. Определить качественные и количественные параметры исследуемых составов.

Материалы и методы исследования

В качестве вяжущего использовался ангидрит Ергачёвского месторождения Пермского края. В соответствии с техническими требованиями ангидрит должен иметь характеристики согласно таблице 1. При проведении исследований ангидритовый порошок просеивался через сито № 008 и определялась удельная поверхность.

Таблица 1

Технические характеристики вяжущего

Содержание CaSO ₄ , %	Плотность, г/см ³	Тонкость помола, см ³ /г	Нормальная густота ангидритового теста, %
75-85	2,8-2,9	2100-2200	35-40

В качестве активатора твердения исследовался гальванический шлам – отход гальванического производства ОАО «Аксион-холдинг», который является продуктом нейтрализации кислот, применяемых в гальваническом производстве, растворами щелочей (KOH, NaOH и др.) или известью. Шлам представляет собой жидкотекучую массу серого цвета (рис. 1а). Химический состав гальванического шлама согласно [5] представлен в таблице 2. Содержание влаги в шламе определялось путем его сушки в сушильном шкафу при температуре 240 °С и составило 39,7 %.

Минералогический состав гальванического шлама определялся с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3, сущность которого заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями имеющих в структуре кристаллов [4].

Таблица 2

Химический состав гальванического шлама

Материал	Содержание окислов, %							
	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Шлам № 1	1,8	10,7	15,1	0,1	3,2	4,5	26,6	3,7

Анализ спектра проводился после сушки шлама при 240 °С (рис. 2).

Минералогический состав исследуемого шлама включает карбонат кальция CaCO₃, присутствует в небольшом количестве оксид кремния SiO₂, имеются следы оксиды магния MgO, железа Fe₂O₃ и других оксидов.

Общеизвестно, что твердение ангидритовых вяжущих интенсивно протекает в среде щелочных активаторов, одним из которых является известь CaO [1, 8].

В связи с этим исследуемый шлам подвергался обжигу в интервале температур 600 ч 1000 °С. (T₁ = 600 °С; T₂ = 800 °С; T₃ = 1000 °С), при котором исходный кальцит CaCO₃ подвергается разложению до оксида кальция CaO и диоксида углерода CO₂.

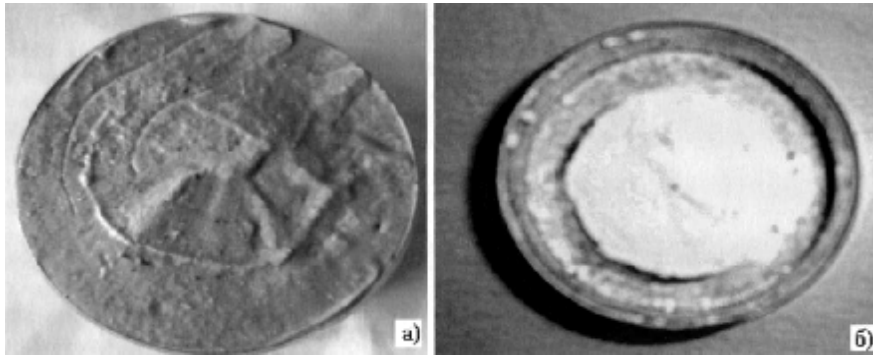


Рис. 1. Исследуемый шлак: (а) – во влажном (естественном) состоянии; (б) – в высушенном состоянии

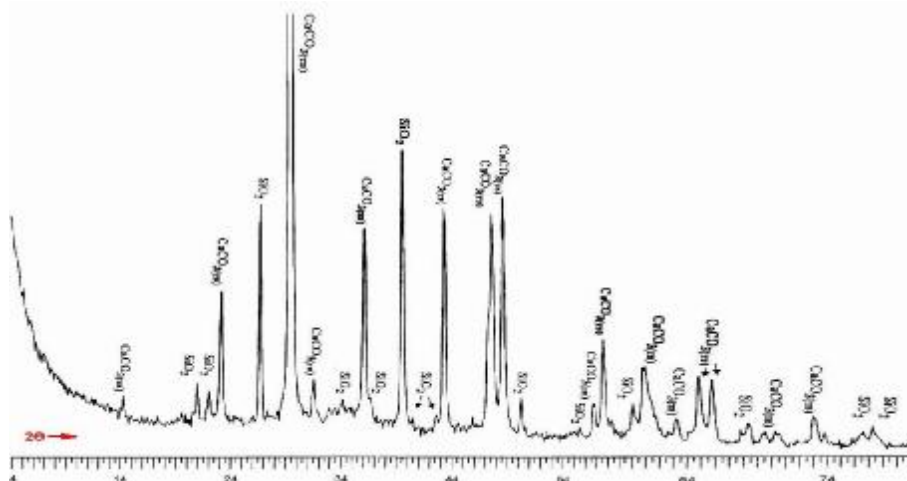


Рис. 2. Рентгенограмма гальванического шлака после сушки при $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$

После обжига порошок подвергался рентгенофазовому анализу, определялся минералогический состав обожженного шлака (рис. 3, 4). В интервале температур обжига $600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ образовался оксид кальция CaO . Известно, что свойства оксида кальция: плотность, размер кристаллов, скорость твердения (гидратации) – зависят от температуры диссоциации. Обожженный шлак использовался для активации ангидритового вяжущего при различных его концентрациях. Основываясь на данных [5, 6, 7], содержащиеся в составе шламов соединения CaO , SiO_2 , FeO и Fe_2O_3 , а также их модификации в высокодисперсном состоянии способны создавать эффект упорядочения структуры. Он заключается в способности дисперсных частиц при сближении мгновенно конденсироваться в камневидное вещество, с образованием структурных связей.

Для исследования структуры порошков, обожженных при различных температурах, проводилось исследование микроструктуры частиц при различных увеличениях с помощью оптического микроскопа МИН-8 и растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 (рис. 5а, б).

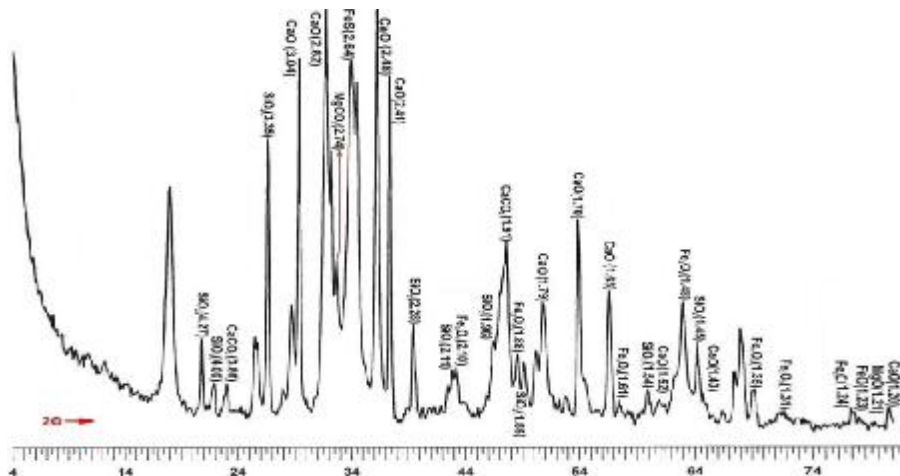


Рис. 3. Рентгенограмма гальванического шлака после обжига при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

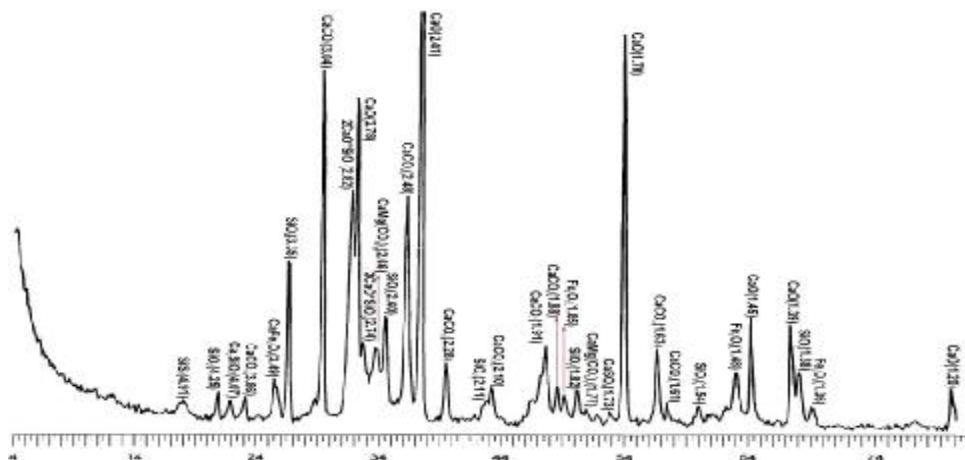


Рис. 4. Рентгенограмма гальванического шлама после обжига при T = 1000 °С

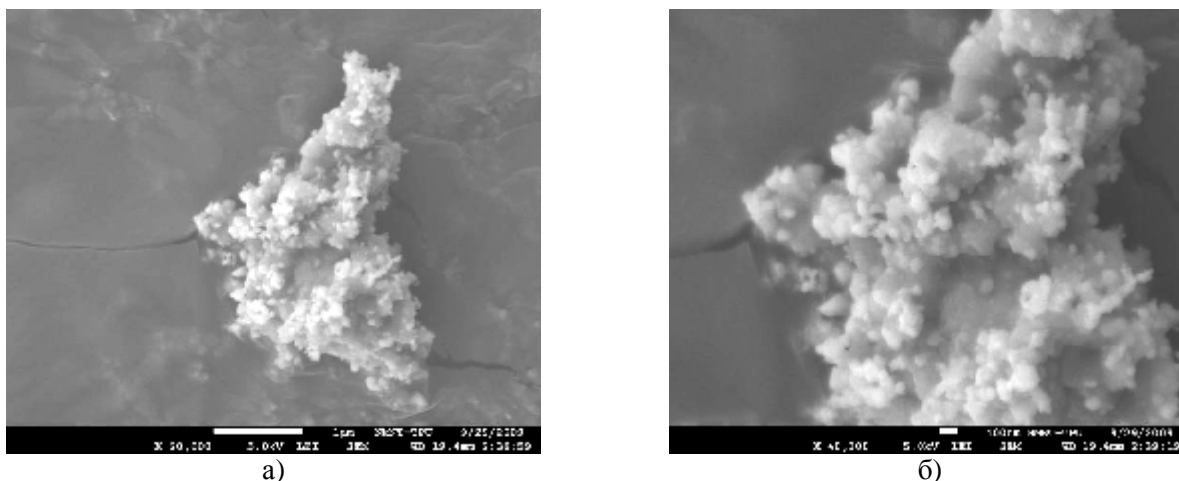


Рис. 5. Микроструктура шлама после обжига при температуре 800 °С: (а) – фрагмент агрегированных частиц при 20000-кратном увеличении; (б) – частицы при 40000-кратном увеличении

В результате анализа частиц шлама выяснилось, что их структура рыхлая, неплотная, она представлена кристаллами различной величины, поверхность покрыта мелкими группами кристаллов. Размер частиц составляет 2ч4 мкм. Для количественной оценки была определена удельная поверхность частиц при помощи растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализатора [9]. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Для затворения смеси использовалась вода, предварительно подогретая до 40° С, при которой, согласно работе [1], количество растворённого вяжущего (в пересчёте на CaSO₄) является наибольшим.

Таблица 3

Удельная поверхность частиц гальванического шлама

Т (обжига), °С	Номер образца	Масса, г	Удельная поверхность Ауд, см ² /г / Кр	Исп. градуировка
1	600	0,2527	7.387 ± 0,0952 / 0,99975	140909.160311
2	800	0,1335	7.838 ± 0,250 / 0,99848	140909.160311
3	1000	0,2323	8.586 ± 0,135 / 0,99963	140909.160311

Для улучшения технологических свойств смеси: повышения подвижности, пластичности, водоудерживающей способности, удобоукладываемости, а также для регулирования сроков схватывания использовался суперпластификатор С-3, его содержание составляло 0,2 % от массы вяжущего. Применение С-3 повышает растворимость ангидрита, способствует кристаллизации образующегося гипса, приводит к понижению пористости и повышению общей плотности камня. Пластификатор добавлялся в сухом виде в воду, совместно с обожженным порошком шлама, после тщательного перемешивания образовывалась суспензия.

При затворении вяжущего водной суспензией достигалась однородность смеси. Смесь укладывалась в формы и уплотнялась. Для определения физико-механических характеристик изготавливались образцы-балочки с размерами 40x40x160 мм. При испытании образцов в соответствии с ГОСТ 8462-85 были получены значения пределов прочности на сжатие и изгиб образцов-балочек в возрасте 14 суток (рис. 6).

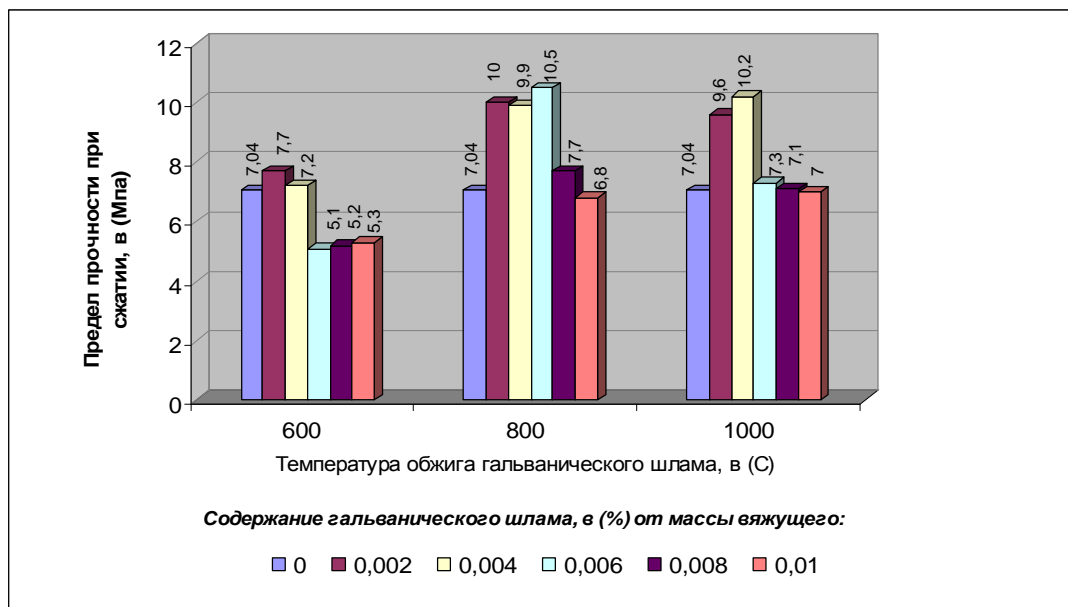


Рис. 6. График зависимости предела прочности при сжатии от содержания гальванического шлама

Как видно из графика, в области значений УДС 0.002-0.006 % от массы вяжущего получены оптимальные характеристики пределов прочности на сжатие и на изгиб при температурах обжига $T = 800$ °C и $T = 1000$ °C. Прирост прочности предела прочности на сжатие, по сравнению с контрольным образцом, составил 30-40 %.

Заключение

В результате модификации ангидритовых вяжущих гальваническими шламами, подвергнутыми термической обработке при повышенных температурах (до 1200 °C), происходит повышение физико-механических показателей, в первую очередь, прочности при сжатии. Это происходит за счёт формирования более плотной структуры камня вследствие структурирования ангидридовой матрицы ультрадисперсным порошком обожженного шлама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: Учебник для вузов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1973. – 480 с.
2. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидридовый цемент: Учебное издание. – М., 1954. – 93 с.
3. Микульский В.Г., Сахаров Г.П. и др. Строительные материалы (Материаловедение. Технология конструкционных материалов): Учебное издание. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 520 с.
4. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 288 с.
5. Юдина Л.В., Юдин А.В. Металлургические и топливные шлаки в строительстве. – М.: Изд-во АСВ, 1995. – 160 с.
6. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф. Контактноконденсационные гидравлические вяжущие вещества // Строительство и архитектура. – Киев, 1975, вып. 9. – С. 31-34.
7. Боженков П.И., Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф. Эффект упорядочения структуры // Материалы конференции ЛИСИ. – Л., 1983. – С. 42-58.
8. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Баранов И.М., Бурьянов А.Ф., Лосев Ю.Г., Поплавский В.В., Шишин А.В. Гипс в малоэтажном строительстве / Под общей ред. А.В. Ферронской. – М.: Изд-во АСВ, 2008. – 240 с.
9. Яковлев Г.И., Фишер Х.-Б., Плеханова Т.А. Изучение микроструктуры строительных материалов: Методические указания. – Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2006. – 24 с.
10. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.