

УДК 666.972.16

*Шейніч Л.О., доктор техн. наук, завідувач відділу технології виготовлення залізобетонних конструкцій,
Киричок О.Л. канд. техн. наук,
Бєлоконь А. М., Орлова Л. О., інженери
Державне підприємство "Державний науково-дослідний інститут будівельних конструкцій",
м. Київ*

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ МЕТАЛООБРОБКИ В ЯКОСТІ АКТИВІЗАТОРА ТВЕРДНЕННЯ БЕТОНУ

Одним із важливих питань на сьогоднішній день щодо ресурсозбереження в будівництві є широке використання вторинних матеріальних ресурсів, які являються відходами виробництва, об'єм яких збільшується із року в рік.

Використання промислових відходів забезпечує виробництво дешевими та майже готовими сировинними матеріалами, що дає змогу до економії в енергоємних підприємствах, що добувають та переробляють будматеріали. Підвищення рівня використання промислових відходів являється важливою задачею державного значення.

В технологічних циклах машинобудівних, металообробних та інших виробництвах широко використовують гальванічні покриття, які наносяться на поверхню металевих виробів. При цьому утворюються токсичні стічні води, які потребують очистки та переробки.

Авторами Дворкіним Л. Й., Дворкіним О. Л. [1], Коломацким А. С. [2], Кривенко П.В. [3] показана можливість використання гальванічного шламу в якості дрібного заповнювача у виробництві бетонних та асфальтових сумішах, в якості барвника - у виробництві скла та кераміки. В деяких країнах відходи гальванічного шламу використовують для отримання спеціальних цементів [4]. Але можливість їх застосування в цементах не встановлена та процес структуроутворення в таких умовах не вивчений, що потребує додаткових досліджень.

Метою даної роботи є дослідження впливу відходів металообробки (гальванічного шламу) на міцність цементного каменю на стиск.

Для більш досконалого дослідження впливу відходів металообробки на міцність цементного каменя слід провести попередні дослідження окремих складових відходів на їх сумісність з цементами різних типів. В якості складових використовували сульфат та оксид цинку, сульфат заліза. Дослідження на міцність цементного каменя на стиск здійснювали на бездобавочному портландцементі типу ПЦ І М 500 та шлакопортландцементі ШПЦ ІІІ-А М 400 згідно [5].

Порядок проведення випробування полягав в тому, що готували цементне тісто контрольного (без добавки) та основних складів (з різною кількістю добавки) з однаковим водоцементним відношенням. Формувалися партії кубів розміром 2×2×2 см. Виготовлення та зберігання партій цементних зразків здійснювали в однакових умовах. Перша партія цементних зразків тверднула 1 добу, друга – 3 доби, третя – 28 днів.

Результати випробувань цементних зразків на міцність при стиску наведені у табл. 1 та у табл. 2.

В результаті проведених досліджень, наведених у табл.1 було встановлено, що вплив вищезазначених речовин відходів на міцність цементного каменя змінюється зі зміною кількості сульфатів, та майже не змінюється зі зміною кількості оксиду цинку. Найбільші показники міцності в ранньому віці показали зразки основного складу зі вмістом 3% залізного купоросу (FeSO_4) від маси цементу. Це можна пояснити тим, що в цементному камені утворюється високосульфатні форми гідросульфогериту й сульфоалюмогериту кальцію загальної формули $\text{C}_3(\text{A},\text{F}) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, яка з часом переходить з трьохсульфатної фази у моноссульфатну ($\text{C}_3(\text{A},\text{F}) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) що підтверджено роботами З.Н.Ларионовой та У. Людвиг [6; 7].

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

Таблиця 1 – Вплив сульфату та оксиду цинку, сульфату заліза на міцність цементного каменю на стиск на бездобавочному портландцементі типу ПЦ І М 500

Найменування компонентів добавки	Кількість добавки, % від маси цементу	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності*, %	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності*, %	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності*, %
Термін випробування		1 доба		3 доба		28 доба	
Контрольний	-	3,55	100	9,25	100	29,3	100
ZnO	2	3,85	108,45	5,5	59,46	15,42	52,64
	3	5,1	143,66	5,58	60,33	15,77	53,83
	5	5,55	156,34	6,25	67,57	17,91	61,14
ZnSO ₄	2	4,43	124,8	11,9	128,8	31,21	106,52
	3	4,7	132,23	12,52	135,36	33,05	112,8
	5	4,36	122,93	11,14	120,44	29,65	101,12
FeSO ₄	2	9,59	270,14	31	335,14	38,52	131,46
	3	16,95	477,5	42	454,05	40,3	137,56
	5	13,8	388,73	22	237,84	39,28	134,08

*) Приріст міцності цементного каменю основного складу в порівнянні з міцністю цементного каменю контрольного складу

Таблиця 2 – Вплив сульфату та оксиду цинку, сульфату заліза на міцність цементного каменю на стиск на шлакопортландцементі ШПЦ III-A М 400

Найменування компонентів добавки	Кількість добавки, % від маси цементу	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності*, %	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності*, %	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності*, %
Термін випробування		1 доба		3 доба		28 доба	
Контрольний	-	3,71	100	21,16	100	40,34	100
ZnO	2	2,05	55,25	4,92	23,25	20,12	49,87
	3	2,14	57,68	5	23,63	21,24	52,62
	5	2,34	63,07	5,54	26,18	22,07	54,71
ZnSO ₄	2	4,41	118,87	12,3	58,13	28,56	70,8
	3	4,7	132,23	12,52	59,17	28,7	71,15
	5	4,56	122,9	11,44	54,06	25,14	62,32
FeSO ₄	2	2,79	75,2	14,72	69,56	21,58	53,5
	3	3,07	82,75	15,9	75,14	23,67	58,68
	5	3,28	88,4	14,43	68,19	22,89	56,74

*) Приріст міцності цементного каменю основного складу в порівнянні з міцністю цементного каменю контрольного складу

Дослідження впливу відходів металообробки на міцність цементного каменю на стиск

В якості відходів металообробки був застосований гальванічний шлам Полтавського тепловозремонтного заводу, вилучений методом нейтралізації стічних вод згідно [8], який має наступні характеристики: твердість (за шкалою Мооса) – 2; рН ≥ 6,7; вологість > 6 %; модуль крупності $M_{кр} \approx 1,4$; питома густина 2,17 г/см³; клас небезпеки – 4.

Хімічний склад в перерахунку на іони металів наведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Хімічний склад гальванічного шламу в перерахунку на іони металів

Хімічний склад	Si	Fe	Al	Ti	Ca	Cr	Ni	Mg	Mn	Cu	Zn	Ag	Pb	Sn
%	>1	осн	0,1	<0,1	>1	>1	0,1	0,1	0,1	~1	<1	0,001	>0,1	<1

Перед застосуванням відходи пройшли активування механічним способом до питомої поверхні 3600 см²/г.

Дослідження впливу добавки здійснювали на бездобавочному портландцементі типу ПЦ І М 500 та шлакопортландцементі типу ШПЦ ІІІ-А М 400 згідно [5].

Порядок проведення випробування полягав в тому, що готували цементне тісто контрольного (без відходів) та основних складів (з різною кількістю відходів) з однаковим водоцементним відношенням. Формувалися партії кубів розміром 2×2×2 см. Виготовлення та зберігання партій цементних зразків здійснювали в однакових умовах. Перша партія цементних зразків тверділа 1 добу, друга – 3 доби, третя – 28 діб.

Результати випробувань цементних зразків на міцність при стиску наведені у табл. 4 та на рис. 1.

Таблиця 4 – Міцність цементного каменю на стиск на бездобавочному портландцементі типу ПЦ І М 500 та на шлакопортландцементі типу ШПЦ ІІІ-А М 400 без додавання і з додаванням відходів металообробки

Кількість добавки, % від маси цементу	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності ^{*)} , %	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності ^{*)} , %	Міцність при стиску, МПа	Приріст міцності ^{*)} , %
	1 доба		3 доба		28 доба	
Термін випробування	1 доба		3 доба		28 доба	
контрольний ПЦ І М 500	1,24	100	16,37	100	29,3	100
2	1,35	108,87	18,57	113,44	32,05	109,39
4	1,32	106,45	16,3	99,6	28,13	96
6	1,3	104,83	18,44	112,65	33,68	114,95
8	1,36	109,68	20,08	122,66	28,48	97,2
12	1,42	114,51	22,55	137,75	26,81	91,51
15	1,44	116,13	23,51	143,62	24,23	82,7
18	1,12	91,33	19,88	121,44	24,53	83,7
20	0,89	71,77	15,16	92,6	23,54	80,36
контрольний ШПЦ ІІІ-А М 400	3,71	100	21,16	100	40,34	100
6	3,9	105,12	21,68	102,46	20,47	50,74
8	2,84	76,55	17,63	83,32	31,52	78,14
15	2,69	67,1	15,6	73,72	27,71	68,69

^{*)} Приріст міцності цементного каменю основного складу в порівнянні з міцністю цементного каменю контрольного складу

В результаті проведених досліджень, наведених у табл. 3 та на рис. 1, було встановлено, що вплив мокрих відходів металообробки на міцність цементного каменю на основі ПЦ І М 500 зростає у раньому віці при використанні відходів у кількості 12 - 15 % від маси цементу та оптимізуються при використанні відходів у кількості 6 % в більш пізньому віці. Для цементу ШПЦ ІІІ-А М 400 у раньому віці оптимальна кількість відходів - 6 %.

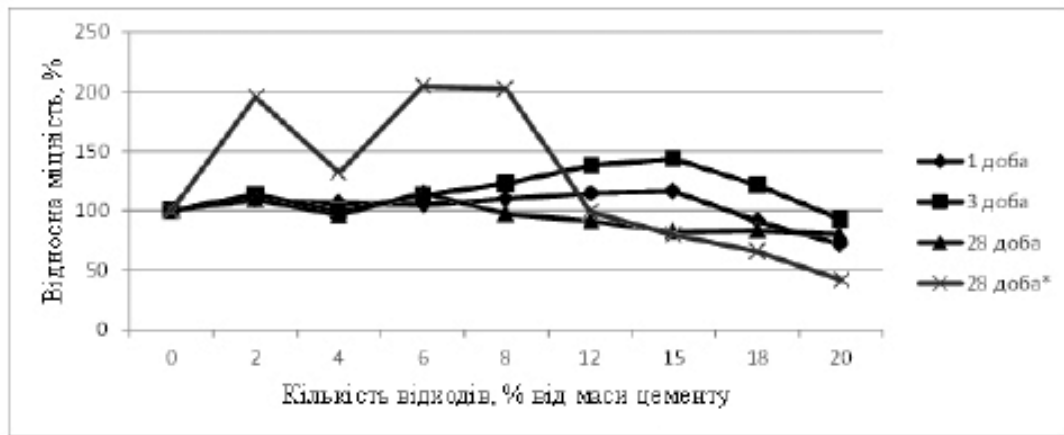


Рисунок 1 – Відносна міцність цементного каменю на стиск на бездобавочному портландцементі типу ПЦ І М 500 без додавання і з додаванням відходів металообробки

Особливості структуроутворення цементного каменю з відходами металообробки

Для вивчення процесів структуроутворення цементного каменю з відходами металообробки були проведені дослідження за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 2; 3), диференційно-термічного аналізу (рис. 4), екзотермічні випробування (рис. 5) та мікроаналіз (рис. 6). Рентгенофазовим аналізом було доведено що міцність цементного каменю збільшується за рахунок утворення високосульфатної форми гідросульфофериту й сульфоалюмофериту кальцію. Це пояснюється тим, що в цементному камені утворюються тверді розчини з перемінним співвідношенням оксидів двох та трьохвалентного заліза, а також зв'язування вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за допомогою гідроксидів заліза, які входять до складу відходу, з утворенням гексагональних гідратів $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{H}_{13}$ та їх асоціацій.

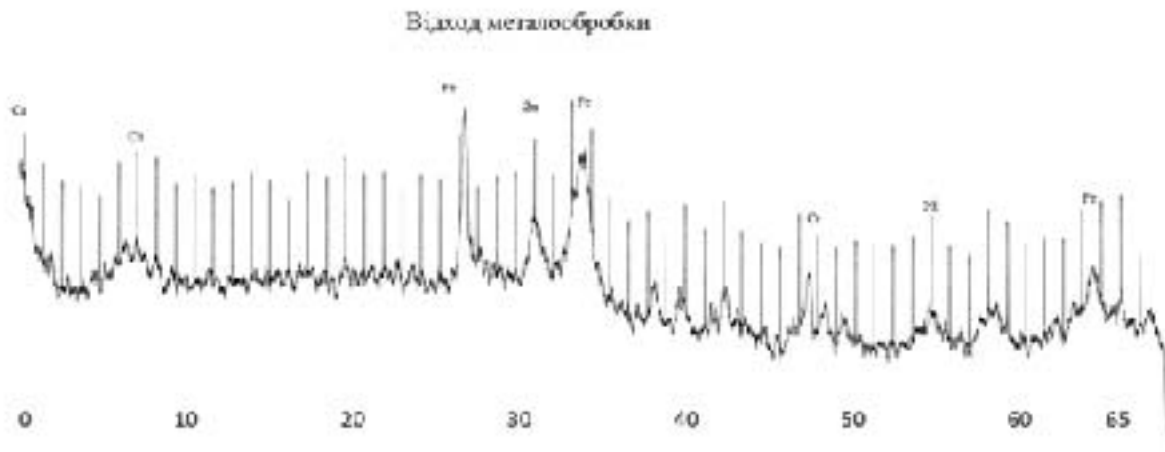


Рисунок 2 – Рентгенограма відходу металообробки

Рентгенофазовий аналіз відходів металообробки показав, що в добавці кальцій представлений переважно гідроксидними сполуками, а залізо-оксидами та сульфатами ($d=0,228; 0,380; 0,492$ нм $d=0,258; 0,311; 0,331; 0,344; 0,484$ нм). Інші метали, в тому числі і важкі, представлені в якості розчинних і нерозчинних солей сірчаної кислоти та гідроксидів. Це виражено піками ($d=0,651; 0,698; 0,746$) в границях кута від 42° до 63° . Рентгенофазовий аналіз цементного каменю з добавкою показав, що при гідратації важкі метали міцно зв'язуються в майже нерозчинні новоутворення, які являються безпечними для людини, підвищують міцність на стиск. Також нерозчинні новоутворення важких металів захищають цементний камінь від впливу агресивного середовища.

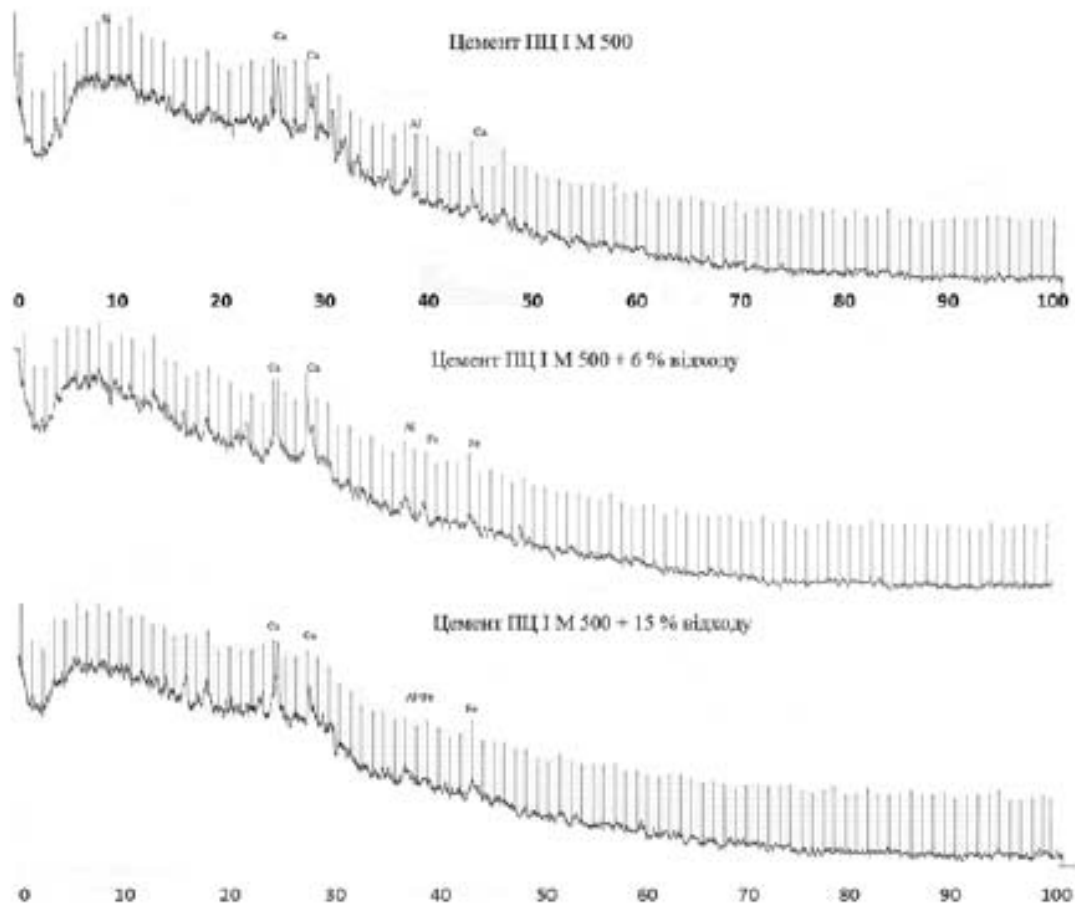


Рисунок 3 – Рентгенограма цементного каменю

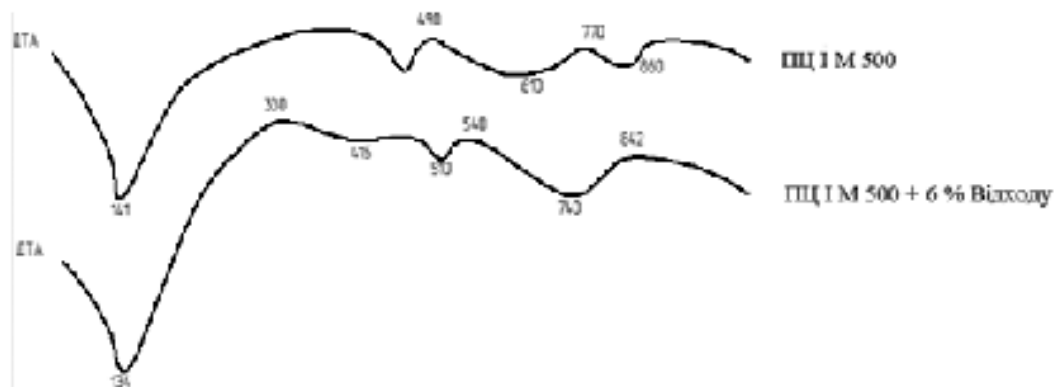


Рисунок 4 – Графіки диференційно-термічного аналізу цементного каменю

На рис. 4 експериментально встановлено можливість протікання хімічних реакцій між залізовмісною добавкою на основі мокрих відходів металообробки та компонентами цементу що твердне. За даними А.С. Коломацького[2; 9] водорозчинні солі заліза при гідратації цементу утворюють спочатку гідроксиди заліза, які в подальшому зв'язуються в стабільні кальцієві гідрати.

Зміна температури при гідратації фіксувалась за допомогою програми “Agilent Benchlink Data Logger 3” на приладі “Agilent”. В якості датчиків використовувались термістори на 10 кОм з робочим діапазоном від -20°C до $+90^{\circ}\text{C}$. Показники вимірювань зчитувались з кроком 10 хв. протягом 72 годин. На рис. 5, при однакових умовах проведення випробувань, спостерігається

підвищення температури для зразка на основі бездобавочного портландцементу ПЦ І М 400 з додаванням 6 % відходу та на шлакопортландцементі ШПЦ ІІІ-А М 400 з додаванням 6 % відходу. Це також підтверджує протікання хімічних реакцій між відходами металообробки та компонентами цементу.

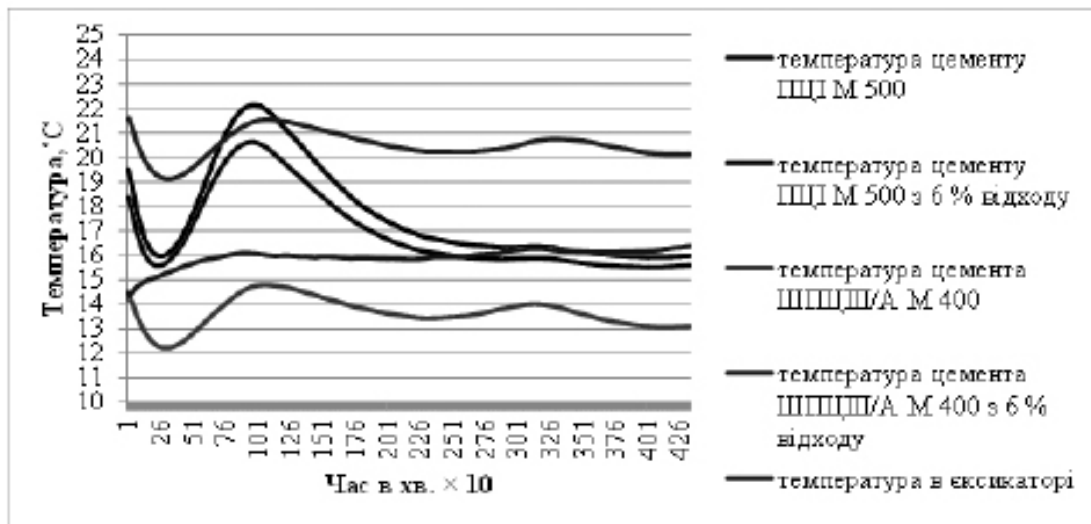


Рисунок 5 – Графіки зміни температури при гідратації різних типів цементів

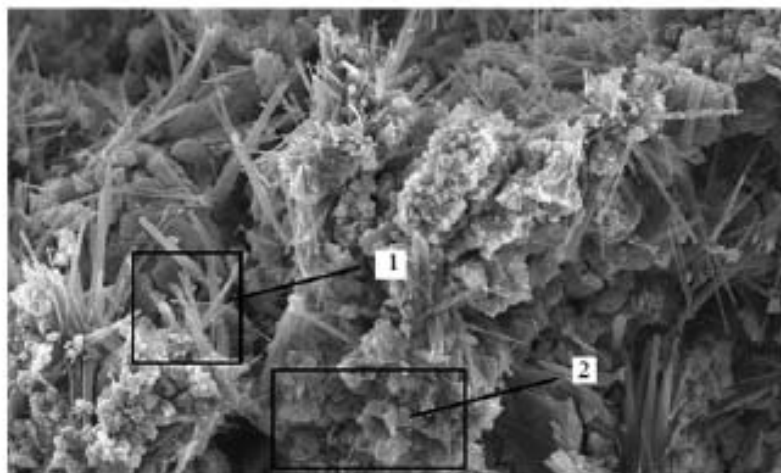


Рисунок 6 – Мікрофотографія цементного каменя на 28 добу тверднення з додаванням 15 % відходів металообробки

На мікрофотографії цементного каменя спостерігаємо голчасті кристалічні сполуки, які відповідають $\text{FeSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1), згідно з [10; 11], а також гексагональні гідрогранати заліза (2).

Аналізуючи результати випробувань можна зробити такі висновки:

- застосування відходів металообробки позитивно впливає на міцність цементного каменя на стиск. При цьому утворюються високосульфатні форми гідросульфофериту й сульфоалюмофериту кальцію. Ці форми сприяють захисту цементного каменя від впливу агресивного середовища, ущільнюють структуру, що в свою чергу сприяє підвищенню захисних властивостей бетону відносно сталевій арматури;

- визначена оптимальна кількість відходів металообробки для різних видів цементу, яка складає 6 % для портландцементу типу ПЦ І М 500 та 8 % для шлакопортландцементу типу ШПЦ ІІІ-А М 400;

На основі аналізу отриманих результатів в подальшому планується проведення досліджень сумісності відходів з суперпластифікаторами різного типу для отримання бетону заданих властивостей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Монография. Ростов-на-Дону. – Феникс, 2007. – 307 с
2. Коломацкий А. С. Гидратация и твердение цементов с повышенным содержанием ферритных и алюминатных соединений.: Автореф. дис. докт. тех. наук. - М.: 1995, с. 32.
3. Кривенко П.В. Экологически безопасная утилизация токсичных отходов в строительные компаунды на основе щелочных цементов. www.nbuu.gov.ua/portal/Natural/.../St38_36.htm
4. Chemical and Mineral Admixtures in Concrete: Proc. VI CANMET/ACI Int. Conf. –Berlin: Germany, 2004. – V.1. – 1020 p.
5. Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови: ДСТУ Б В. 2.7-46-96. – [Чинний від 1997-01-01]. – Київ: Укрархбудінформ, 1996. – 16 с. – (Державний стандарт України).
6. Ларионова З.М., Никитина Л. В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. - М.: Стройиздат, 1977, с. 26, 86.
7. ЛюдвигУ. Исследование механизма гидратации клинкерных минералов // Шестой Международный конгр. по химии цемента. - М., 1976. - Т. 2, кн. 1, С. 104-121.
8. Методика нейтрализации сточных вод Полтавского тепловозоремонтного завода, / проф. Деханов Ю.П. НИИ по охране сточных вод // контроль по охране сточных вод. Харьков, 1990. – 27с.
9. Коломацкий А. С. Исследование процессов гидратообразования в системах с железосодержащими соединениями и разработка способов управления ими при твердении цемента. Автореф. дис. канд. тех. наук. М.: 1981, с. 16.
10. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1984. – 335с.
11. Минералогические таблицы. Справочник / Семенов Е.И., Юшко-Захарова О.Е., Максимюк И.Е и др. - Москва, «НЕДРА», 1981. – 399с.