

УДК 691.542

Угляница А.В., д.т.н., профессор

Дуваров В.Б., старший преподаватель

Кузбасский государственный технический институт имени Т.Ф. Горбачева

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

В настоящее время, в связи с увеличивающимся объемом строительства зданий и сооружений для обеспечения их устойчивости и безопасности эксплуатации необходимо применять строительные конструкции на основе высокопрочных цементных бетонов.

В Кемеровской области на химическом предприятии КАО «Азот», ежегодно образуется до 35 тонн отходов отработанного катализатора производства анилина, который представляют собой шлам, содержащий 90,2 % чистого оксида железа. Химические предприятия, производящие анилин имеются и в других регионах РФ. Состав железосодержащего шлама стабилен и однороден, поскольку требования к однородности состава катализаторов при производстве химических веществ очень высокие. Срок работы химического катализатора строго ограничен, поэтому по истечении времени работы катализатора его в виде шлама отгружают в специальные ёмкости, из которых шлам можно брать для использования в строительной отрасли.

Известно, что введение в цементные системы оксидов переходных металлов увеличивает валентные связи при гидратации цемента и, как следствие, интенсифицируют процесс твердения и нарастания прочности цементной матрицы [1, 2, 3].

Это позволило выдвинуть гипотезу, что регулирование процессов гидратации, структурообразования и твердения матрицы цементного бетона, а также показателей его качества, можно производить добавкой железосодержащего шлама, полученного из отработанного катализатора производства анилина.

Для приготовления бетонов использовали Топкинский портландцемент ЦЕМ I 42,5Н на основе клинкера с содержанием $C_3S = 67,35\%$, $C_2S = 10,67\%$, $C_3A = 5,7\%$, $C_4AF = 13,13\%$. В качестве мелкого заполнителя для бетона использовали кварцевый песок согласно ГОСТ 8736-2014[4]. Модуль крупности песка $M_k=1,83$, полный остаток на сите №063 – 11,3%, содержание частиц менее 0,16 мм – 1,4%. В качестве крупного заполнителя применяли гранитный щебень согласно ГОСТ 8267-93 следующего зернового состава: фракция 10-20 – 5,19%; фракция 5-10 – 84,43%; 2,5-5 – 9,54%; 1,25-2,5 – 0,84%. В качестве добавки применяли железосодержащий шлам с КАО «Азот» Кемеровской области. Перед использованием шлам сушили

до минимальной остаточной влажности при температуре 105 градусов и перемалывали в шаровой мельнице до остатка на сите №008 не более 15%. Полученная добавка из железосодержащего шлама представляла собой чёрный тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 150 м²/кг, истинной плотностью 4600 кг/м³ и насыпной плотностью 1350 кг/м³, содержащий в своём составе: оксид железа (III) 73,0 – 75,0 %, оксид железа (II) 17,0 – 17,2 % и оксид алюминия 9,8 – 10,0 %.

Для определения прочности цементного камня железосодержащий шлам вводили в смесь вместе с водой затворения в количестве 1-12 % от массы цемента. Изготавливали образцы из цементного теста нормальной густоты размером 0,02×0,02×0,02 м в металлических шестигнездовых формах. Марку вяжущего с добавкой железосодержащего шлама определяли испытанием стандартных образцов-балочек размером 0,04×0,04×0,16 м, изготовленных из цементно-песчаного раствора с добавками состава Ц:П=1:3 по массе, водоцементное отношение определялось по ГОСТ 310.4-81. Прочность бетона при сжатии определяли на стандартных образцах размерами 0,10×0,10×0,10 м.

Для выяснения причины повышения прочности твердеющего цементного вяжущего с добавкой железосодержащего шлама, был проведён эксперимент с помощью мёссбауэровской спектроскопии, которая позволяет проследить за изменением степени окисления элемента непосредственно в твердеющем вяжущем. Спектры снимались при комнатной температуре от момента затворения до 28 суток. Спектроскопию проводили на спектрометре с источником ⁵⁷Co в палладиевой матрице активностью 8×10⁸ беккерелей в режиме с постоянным ускорением. Шкала скоростей калибровалась по спектру фольги α-Fe, ноль шкалы совмещался с центром спектра железа. Переход железа из двухзарядной в трехзарядную форму и восстановление до α-Fe определяли по наличию спектров, характерных для различных модификаций железа, по соотношению площадей соответствующих пиков резонансного поглощения. Состояние ионов железа определяли изомерным сдвигом квадрупольным расщеплением на спектрограммах.

Для определения оптимального количества добавки железосодержащего шлама использовали вероятностно-статистические методы планирования экспериментов. В качестве переменных факторов были выбраны: количество добавки и водоцементное отношение, в качестве параметра оптимизации была принята прочность бетона при сжатии. Для построения квадратической модели был принят центральный композиционный ротатабельный план для поверхности отклика [5]. Результаты экспериментов подвергались статистической обработке для получения уравнений регрессии. Определение оптимального количества добавки было произведено вычислением значения параметра оптимизации по уравнению регрессии методом симплексов. В каждой серии изготавливались 12 образцов-кубов

размером $0,10 \times 0,10 \times 0,10$ м, образцы испытывались на сжатие в возрасте 3, 28, 90 суток. Режим твердения – нормальный.

Результаты испытаний по определению прочности образцов из цементного теста, цементно-песчаного раствора и бетона с добавкой железосодержащего шлама приведены на рис. 1.

Анализ результатов экспериментов показал, что добавка железосодержащего шлама приводит к возрастанию прочности цементного камня на 16...18%, цементно-песчаного раствора на 12...14%, а бетона на 8...10%.

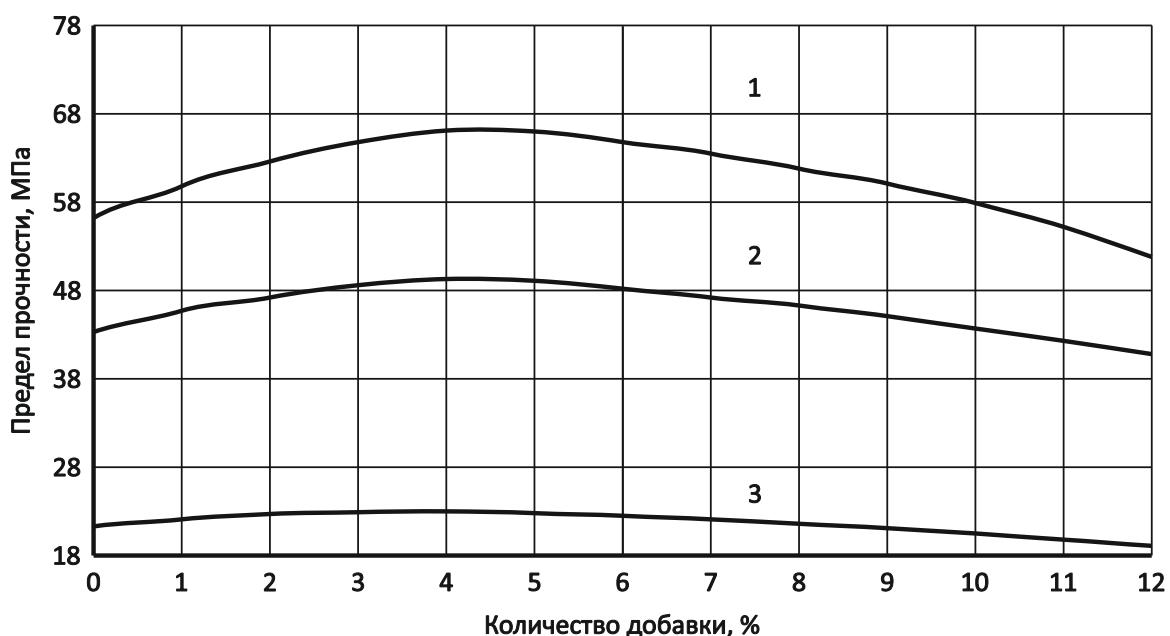


Рис. 1. Влияние добавки железосодержащего шлама на прочность цементного камня (кривая 1), цементно-песчаного раствора (кривая 2), цементного бетона (кривая 3).

Мёссбауэровские спектры твердеющего цементного раствора с добавкой железосодержащего шлама приведены на рис.2.

Спектр оксида железа (III) имеет дублет с изомерным сдвигом ИС=0 мм/с и квадрупольным расщеплением КР=0,680 мм/с при ширине пика Г=0,24 мм/с. Спектр, полученный в момент затворения вяжущего с добавкой, идентичен спектру исходной добавки. В спектре цементного раствора с добавкой через три часа после затворения начинают появляться небольшие пики с ИС=1,9 мм/с, ИС=3,95 мм/с. С течением времени интенсивность указанных пиков увеличивается при снижении интенсивности дублета, характерного для исходной добавки оксида железа (III).

Снижение в спектре линий исходного дублета, показывает, что происходит частичное восстановление железа. Спектр извлеченной из тверде-

ющей системы магнитной фракции показал наличие в продуктах гидратации восстановленного α -железа с изомерными сдвигами при скоростях 0,81; 3,06; 5,243 мм/с. Полученные результаты обусловлены тем, что ион вводимого оксида железа (III) является хорошим акцептором электронов в щелочной среде. Он, принимая электроны на 4 d-подуровень, способствует протеканию окислительно-восстановительного процесса. При этом часть ионов железа Fe^{3+} восстанавливается до α -Fe, а часть переходит в шестерную координацию с квадрупольным расщеплением 0,65 мм/с.

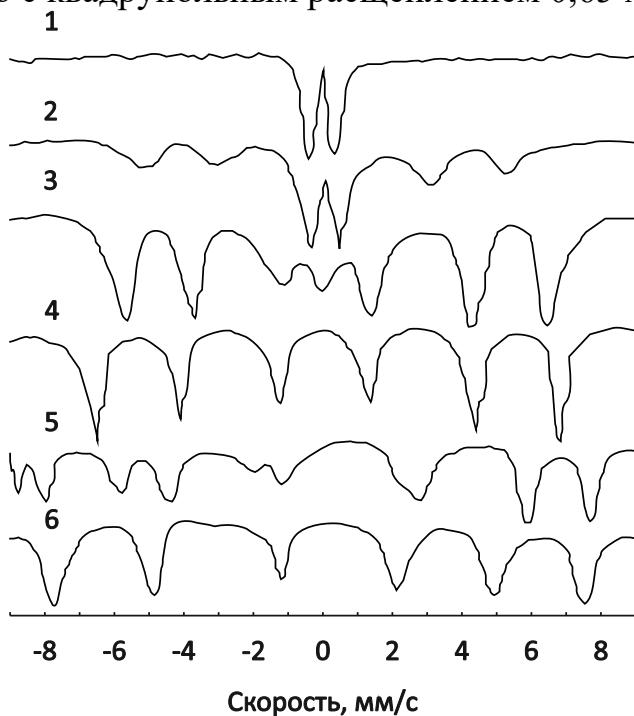


Рис. 2. Мессбауэровские спектры портландцемента с добавкой железосодержащего шлама: 1 – исходный катион Fe^{3+} ; 2 – вяжущее с добавкой через 3 часа после затворения; 3 – магнитная фракция, извлечённая из вяжущего; 4 – α -Fe; 5 – Fe_3O_4 ; 6 – $[FeO_6]$.

В результате решения задачи по выбору оптимального количества добавки железосодержащего шлама, после обработки результатов измерений было получено корреляционное уравнение для определения предела прочности образцов из цементного теста с добавкой, согласно которому оптимальное количество добавки железосодержащего шлама составляет 4,0–4,5% от массы портландцемента.

В результате выполненного исследования установлено, что добавка железосодержащего шлама в цементное вяжущее приводит к увеличению прочности цементного камня на 16...18%, цементно-песчаного раствора на 12...14%, а бетона на 8...10%, вследствие интенсификации процесса гидратации цементной матрицы бетона, а также увеличения количества кристаллогидратных новообразований и их срастания с зёренами заполнителя; оптимальное количество добавки железосодержащего шлама в цементное вяжущее составляет 4,0-4,5% от массы цемента.

Список литературы

1. Ильина Л.В., Бердов Г.И., Гичко Н.О. Влияние комплексных дисперсных минеральных добавок на прочность цементного камня // Изв. Вузов. Строительство. 2017. № 1. С. 38–44.
2. Сватовская Л.Б., Сычёв М.М. Активированное твердение цементов. – Л.: Стройиздат, 1983. – 160 с.
3. Сычёв М.М. Современные представления о механизме гидратации цементов. М.: ВНИИ ЭСМ, 1984. 50 с.
4. ГОСТ 8267-93. Щебень и гравий из плотных горных пород. Технические условия.
5. Баженов Ю.М. Технология бетона. Москва: Издательство АСВ, 2007. – 526 с.