

УДК 666.973.2

Дуваров В.Б., старший преподаватель
Угляница А.В., д.т.н., профессор,
Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева

Duvarov V.B., Senior Lecturer,
Uglyanitsa A.V., DSc, Professor
T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

ABOUT THE POSSIBILITY OF USING CHEMICAL WASTE ENTERPRISES IN THE PRODUCTION OF PORTLAND CEMENT

Для улучшения прочностных и других свойств цементного вяжущего к портландцементу часто добавляют специальные добавки, которые существенно повышают стоимость цемента и дополнительно загрязняют окружающую среду отходами от своего производства. Улучшением физико-механических свойств портландцемента и матрицы цементного камня с помощью специальных добавок занимались многие учёные [1, 2, 3].

На химических предприятиях РФ ежегодно образуются сотни тонн техногенных отходов в виде шламов от отработанных химических катализаторов, которые загрязняют окружающую среду и требуют полезной утилизации. Так, например, на КАО «Азот» в г. Кемерово, ежегодно образуется до 25 тонн марганецсодержащего шлама при производстве аммиака и метанола.

В КузГТУ в течение ряда лет изучались вопросы применения различных отходов химических предприятий для производства строительных материалов [3, 4], при этом было установлено, что добавка к цементному вяжущему оксидов переходных металлов, может повышать прочность цементного камня и улучшать его другие свойства. Результаты этих исследований позволили сформулировать гипотезу, что введение в состав портландцемента добавки дисперсного шлама, содержащего в своем составе оксид переходного металла марганца, будет интенсифицировать процессы гидратации цементного теста, увеличивать прочность и другие физико-механические свойства цементного камня. С целью проверки данной гипотезы были выполнены экспериментальные исследования по изучению механизмов гидратации и набора прочности цементным тестом, с добавкой к портландцементу марганецсодержащего шлама из отработанного химического катализатора с оксидом марганца.

В экспериментах в качестве вяжущего применяли портландцемент марки ЦЕМ I 42. Для приготовления цементно-песчаного раствора применяли мелкозернистый песок в соответствии с требованием ГОСТ 8736-2014. В качестве добавки к портландцементу использовали марганецсодержащий шлам из шламоотстойника химического предприятия «Азот» Кемеровская область. Отобранный из отстойника шлам перед применением в качестве добавки сушили в муфельной печи при температуре 105⁰С и домалывали в лабораторной мельнице до фракции - 008. Полученная шламовая добавка к портландцементу представляла тонкомолотый порошок с истинной и насыпной плотностями соответственно равными 4800 и 2920 кг/м³, содержащий: оксид железа (II) 17,0 – 18,0 %, оксид марганца 74,0-75,0 %, оксид натрия 8,0-9,0, а также и нерастворимый остаток.

Для изучения влияния добавки марганецсодержащего шлама к портландцементу на прочность при сжатии цементного камня приготавливали образцы цементного камня в форме кубов с размерами 2×2×2 см. Все образцы твердели в нормальных условиях. Марганецсодержащий шлам добавляли к портландцементу в количествах 0-12% от его массы с интервалом 1% согласно ГОСТ 30744-2001. Минимальное количество одинаковых образцов в каждой серии экспериментов при испытаниях принимали равным 12. Предел прочности определили на прессе ПСУ-10, как среднее арифметическое значение результатов испытаний.

Класс портландцемента без добавки и с добавками шлама определяли согласно ГОСТ 30744-2001 по пределу прочности при сжатии на образцах-балочках размерами 4×4×16 см, изготовленных в трехгнездовых металлических формах из цементно-песчаного раствора состава Ц:П=1:3 по массе с водоцементным отношением. Образцы до испытания выдерживали в течение 28 сут. Добавку шлама к портландцементу вводили в количестве 0-12% от его массы с интервалом 1%. Минимальное количество одинаковых образцов в каждой серии экспериментов при испытаниях принимали равным 12 в соответствии с ГОСТ 30744-2001. Согласно ГОСТ в начале определяли прочность при изгибе на приборе МИИ-100, как среднеарифметическое значение результатов испытаний из шести образцов-балочек, а затем на гидравлическом прессе МС-500 определяли класс портландцемента по прочности путём испытания двенадцати половинок образцов-балочек, полученных после испытания шести образцов на изгиб.

Для исследования влияния добавки марганецсодержащего шлама на динамику процесса гидратации и твердения цементного теста определяли пластическую прочность цементного теста без добавки и с добавками шлама в количестве, при котором был получен наиболее прочный цементный камень в исследованиях по определению его прочности.

Пластическую прочность (предельное напряжение сдвига) твердеющего цементного раствора определяли лабораторным конусным пластомером способом погружения стальной конусной иглы с углом 30⁰ в твер-

деющее цементное тесто как средневзвешенное значение из трёх экспериментов.

Определение продолжительности структурообразования твердеющих цементного и цементно-песчаного растворов выполняли как с добавкой, так и без добавки марганецсодержащего шлама в количестве, при котором в экспериментах по определению их прочности при сжатии были получены максимальные значения пределов прочности.

Динамику процессов набора прочности на стадии формирования коагуляционной структуры цементного теста и цементно-песчаного раствора изучали кинетическим электронно-акустическим способом. Определение скоростей распространения продольных ультразвуковых волн в цементном тесте и цементно-песчаном растворе проводили на ультразвуковом лабораторном аппарате УК14-ПМ. Скорости распространения продольных волн в цементном и цементно-песчаном растворах измеряли на лабораторных образцах размером $0,04 \times 0,04 \times 0,16$ м, приготовленных без добавки и с добавкой марганецсодержащего шлама на протяжении 14 час, с интервалом в 20 мин. Всего было исследовано 6 образцов.

Окончание периода времени формирования структуры отвердевших образцов цементного теста и цементно-песчаного раствора фиксировали по моменту резкого нарастания скорости прохождения упругих волн, что соответствовало резкому перегибу в верх кривой скорости прохождения упругих волн. Через 14 час после смешивания цементного вяжущего с водой фиксировали изменения скоростей распространения продольных упругих волн в структурированных цементном тесте и цементно-песчаном растворе за счет добавки в цементное вяжущее шлама с оксидом марганца.

Исследование динамики тепловыделения в процессе гидратации портландцемента и твердения цементного камня проводили без добавки и с добавками шлама в количестве, при котором был получен наиболее прочный цементный камень в исследованиях по определению прочности при сжатии цементного камня с добавкой шлама. Кинетику тепловыделения определяли на диатермическом калориметре БКС-2Х по изменению температуры цементного теста с добавками и без добавки шлама при $V/C=0,5$. Измерение температуры производили в течение 3 сут.

Результаты лабораторных исследований по определению значений пределов прочности при сжатии образцов из цементного камня с добавкой марганецсодержащего шлама приведены на рис. 1.

Анализ полученных результатов выполненных экспериментальных исследований показал, что добавка марганецсодержащего шлама к портландцементу в количестве 4% от его массы приводит к возрастанию предела прочности цементного камня при сжатии на 17-18 %, а цементно-песчаного раствора на 15-18%.

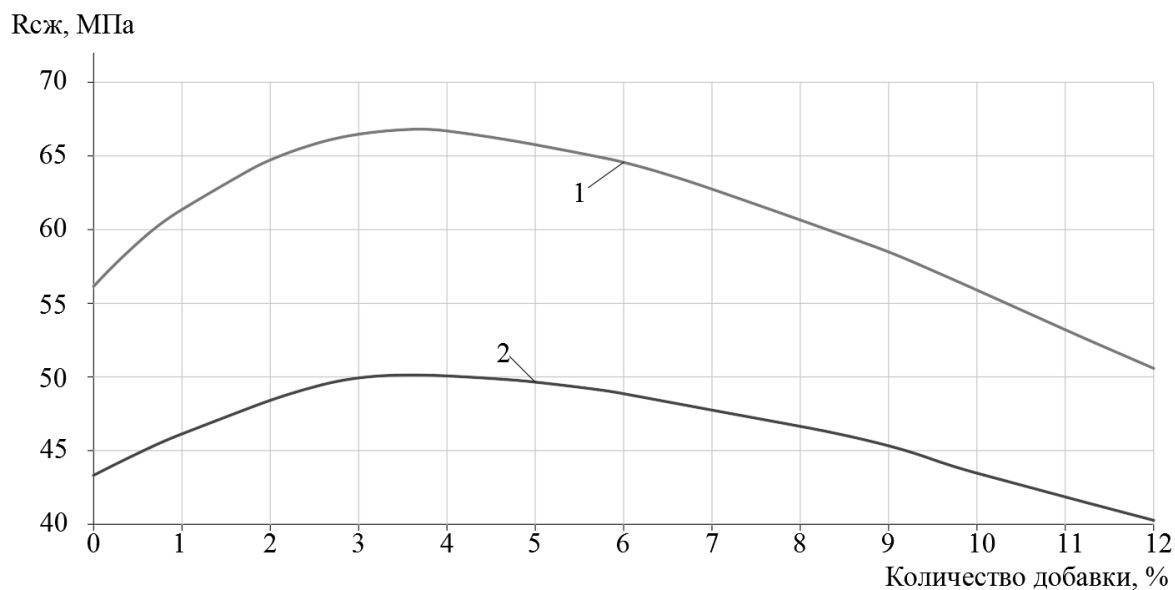


Рис. 1. Влияние количества добавки марганецсодержащего шлама на предел прочности при сжатии $R_{сж}$: 1 – цементного камня, 2 – цементно-песчаного раствора

При проведении дальнейших исследований влияния добавки марганецсодержащего шлама на физико-механические свойства цементного вяжущего марганецсодержащий шлам добавляли в количестве 4% от массы цемента, то есть в количестве, при котором был получен наиболее прочный цементный камень в исследованиях по определению прочности на сжатие цементного камня с добавкой шлама.

Результаты испытаний по определению пластической прочности цементного теста приведены на рис. 2.

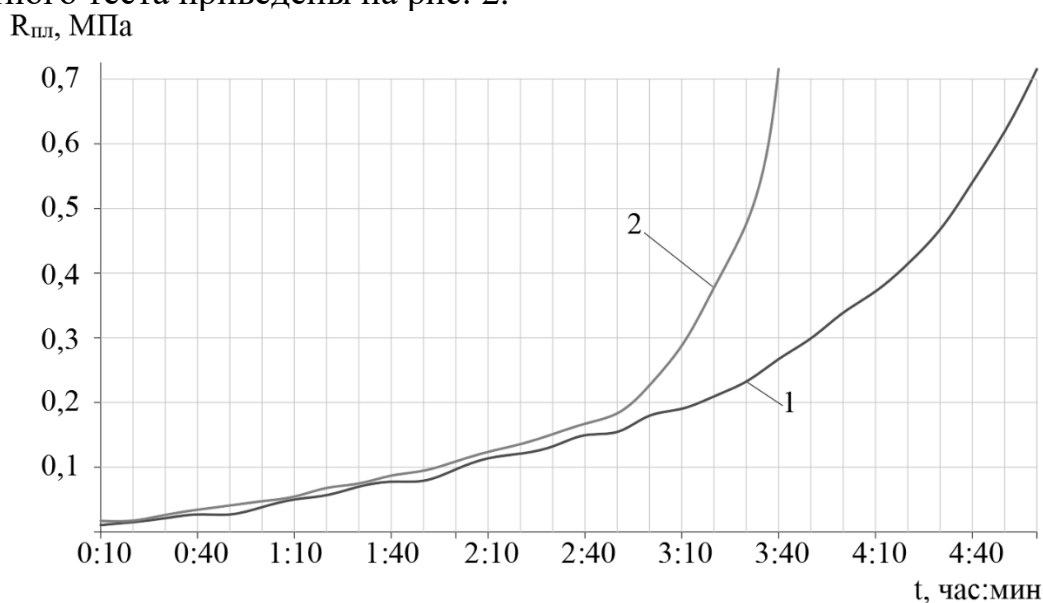


Рис. 2. Динамика роста пластической прочности $R_{пл}$ цементного теста: 1 – без добавки марганецсодержащего шлама; 2 – с добавкой марганецсодержащего шлама; t – возраст цементного теста

Анализ результатов выполненных исследований показал, что введение добавки марганецсодержащего шлама к портландцементу в количестве 4% от его массы приводит к увеличению скорости нарастания пластической прочности цементного теста и сокращению периода его образования на 28-30%, выравниванию или полному исчезновению резких перегибов на пластограммах, быстрому увеличению кристаллических образований в цементном тесте и, как следствие, к формированию более прочного цементного камня, чем без добавки марганецсодержащего шлама.

Результаты измерения скоростей прохождения продольных упругих волн через твердеющие цементное тесто и цементно-песчаный раствор в зависимости от возраста смеси приведены на рис. 3.

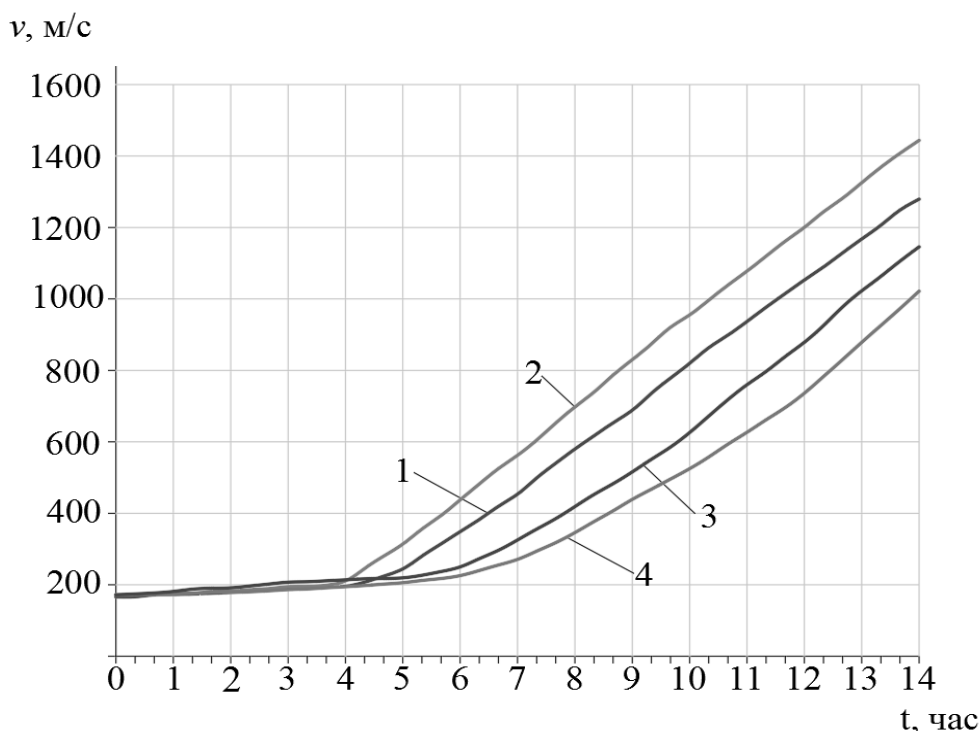


Рис. 3. Зависимость скорости распространения упругих ультразвуковых волн v от возраста цементного теста и цементно-песчаного раствора t :
1 – цементное тесто без добавки шлама; 2 – цементное тесто с добавкой марганецсодержащего шлама; 3 – цементно-песчаный раствор с добавкой шлама; 4 – цементно-песчаный раствор без добавки шлама

Анализ результатов выполненных исследований показал, что добавка марганецсодержащего шлама к портландцементу в количестве 4% от его массы сокращает период твердения цементного теста и цементно-песчаного раствора на 20 и 40 мин соответственно. Через 14 час, после смешивания цемента с водой, скорость распространения акустических продольных волн в структурированных цементном тесте и цементно-песчаном растворе при добавке шлама возросла на 12,2% и 12,9% соответственно, что указывает на ускорение процесса набора прочности це-

ментным тестом и цементно-песчаным раствором за счет добавки в цементное вяжущее марганецсодержащего шлама.

Результаты исследования изменения динамики тепловыделения при твердении портландцемента с добавкой и без добавки марганецсодержащего шлама приведены на рис. 4.

Температура, К

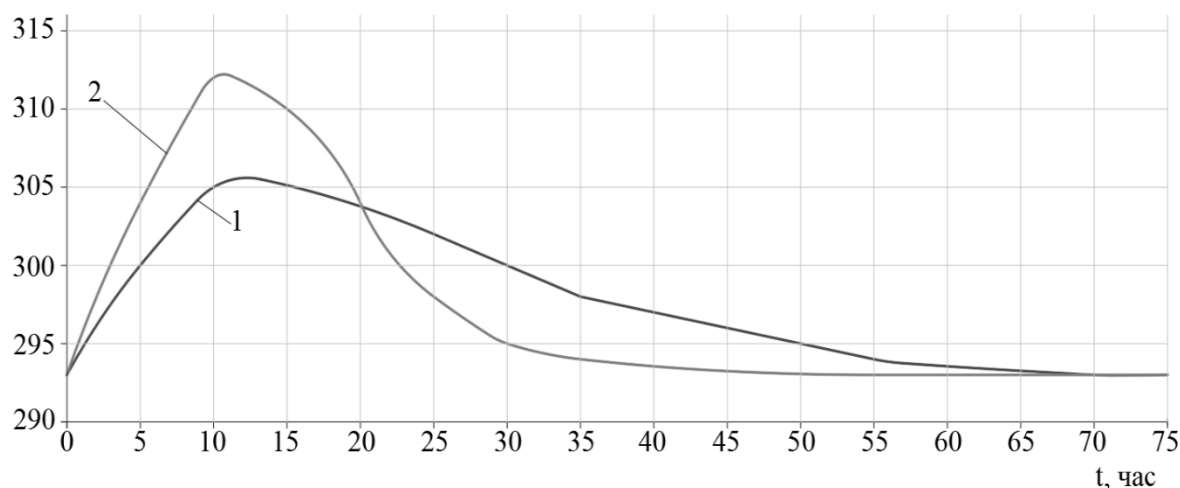


Рис. 4. Влияние добавки марганецсодержащего шлама на тепловыделение при гидратации портландцемента: 1 – без добавки шлама; 2 – с добавкой шлама

Анализ графиков тепловыделения при гидратации портландцемента с добавкой марганецсодержащего шлама в количестве 4% от массы цемента показал, что максимальная температура цементного теста с добавкой шлама выше максимальной температуры цементного теста без его добавки на 4,5°C. При этом введение шлама сокращает период времени до наступления основного эффекта тепловыделения с 16 до 11 час, что указывает на интенсификацию процесса гидратации цемента с добавкой марганецсодержащего шлама.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что добавка к портландцементу марганецсодержащего шлама в количестве 4% от массы цемента активизирует протекание процесса гидратации цемента, при этом происходит увеличение скорости нарастания пластической прочности структуры цементного камня, сокращение периода его формирования и увеличение предела прочности цементного камня при сжатии на 17-18 %. Кроме этого, применение марганецсодержащего шлама в качестве добавки к портландцементу позволяет производить полезную утилизацию отвалов шламов на химических предприятиях и, как следствие, улучшать экологическую ситуацию на прилегающих территориях.

Список литературы

1. Космачев П.В., Демьяненко О.В., Власов В.А., Копаница Н.О., Скрипникова Н.К. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния. Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017;(4):139-146.
2. 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.
3. Угляница А.В., Дуваров В.Б. Модификация цементных бетонов отработанным катализатором производства капролактама. «Инновации и инвестиции». М: Русайнс. №6. 2019. С.286-291.
4. Угляница А.В., Дуваров В.Б. О возможности модификации цементных бетонов отработанным катализатором производства анилина. Вестник ВСГУТУ. Улан-Удэ. №2 (73) 2019. С.43-52.

References

1. Kosmachev P.V., Demyanenko O.V., Vlasov V.A., Kopanitsa N.O., Skripnikova N.K. Composite materials based on cement with nano-dispersed silicon dioxide. Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering. 2017; (4): 139-146.
2. Ilina L.V., Berdov G.I., Gichko N.O. Influence of complex dispersed mineral additives on the strength of cement stone // Izv. Universities. Building. 2017. № 1. P. 38–44.
3. Uglyanitsa A.V., Duvarov V.B. Modification of cement concrete the fulfilled catalyst of production of a caprolactam / Innovacii i investicii.- M.: Rusience. №6. 2019. P.286-291.
4. Uglyanitsa A.V., Duvarov V.B. On possibility of cement concrete modification by dead catalyst of aniline production / Vestnik ESSTU.- Ulan-Ude.: Publishing house of ESSTU. №2 (73). 2019. P.43-52.