

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691.335

С. В. Сычугов, аспирант;
Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор;
А. С. Казанцева, студентка;
Д. Р. Гайнетдинова, студентка
Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ ВОДОСТОЙКОСТИ ВЯЖУЩЕГО
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО АНГИДРИТА

Исследовано влияние комплексной добавки, состоящей из суперпластификатора на нафталинформальдегидной основе (С-3) и нанодисперсного отхода гальванического производства, содержащего элементы щелочноземельных металлов, на структуру и свойства ангидритовой матрицы. Установлено оптимальное содержание нано- и ультрадисперсной добавки в составе ангидритового вяжущего с учетом достижения необходимых технологических свойств растворной смеси и конечной прочности ангидритового композита.

Ключевые слова: гальванические шламы, модификация, реология, нано- и ультрадисперсные добавки

Введение

Создание конкурентоспособных материалов строительного назначения с повышенными физико-механическими характеристиками возможно с применением композиционных вяжущих, свойства которых заранее можно прогнозировать. Поэтому структура конгломерата играет важную роль при оценке стойкости и долговечности материалов и изделий на основе безводного сульфата кальция. Введение модифицирующих добавок с высокой удельной поверхностью является одним из приоритетных направлений управления структурой материала, а для создания композиционных ангидритовых вяжущих (КАВ) могут применяться различные добавки, регулирующие их свойства, перспективными из которых, являются ультра- и нанодисперсные порошки. Объектом внимания в данном случае выступает гальваническое производство, являющееся опасным источником загрязнения окружающей среды за счет образования токсичных и канцерогенных высокодисперсных твердых отходов в виде гальванических шламов при реагентном способе обезвреживания жидких стоков. С другой стороны, такие отходы при использовании в строительной отрасли, обладают преимуществами по сравнению с минеральным сырьем в связи с тем, что находятся в деинтегрированном виде и исключают операцию измельчения (помола). Применение высокодисперсных порошков гальванических шламов в составах КАВ в качестве модифицирующих добавок позволит повысить физико-технические свойства ангидритовых вяжущих и расширить область их применения в строительстве.

Материалы и методы исследования

В эксперименте был использован ангидрит Ергачёвского месторождения (Пермский край), измельченный до удельной поверхности $S_{уд} = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для ускорения реакции гидратации и твердения ангидритового вяжущего, а также регулирования сроков

схватывания использовали бисульфат натрия ($\text{NaHSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) с плотностью $2,74 \text{ г}/\text{см}^3$.

Исследовались модифицирующие свойства гальванического шлама ОАО «Ижевский мотозавод „Аксион-холдинг“», который представляет собой отход от производства гальванических покрытий и обработки поверхностей изделий. Шлам является продуктом нейтрализации кислотных стоков (H_2SO_4 , H_2SO_3 , HCl , HF , HNO_3) растворами щелочей (NaOH , Na_2CO_3). Структура шлама представлена ультра- и наноразмерными частицами с влажностью 19...22%. Для определения химического состава шлам предварительно подсушивали при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и высушенный порошок исследовали с помощью методов рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, а также растровой электронной микроскопии. Рентгенофазовые исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Расшифровка дифрактограмм выполнялась согласно [1–3]. Дифференциально-термический анализ проводили с помощью дериватографа Diamond TG/DTA, расшифровка дериватограмм выполнялась согласно методике [4].

Исследование микроструктуры частиц порошков, обожженных при различных температурах, проводилось при различных увеличениях с помощью электронных сканирующих микроскопов JOEL SEM JSTM 330A, Phenom G2.

Удельная поверхность и средний диаметр частиц порошков определяли при помощи лазерного анализатора HORIBA LA-950 и прибора ПСХ-9.

Потери при прокаливании порошков определяли на пробах массой $50 \pm 0,01 \text{ г}$ с допустимым расхождением двух последовательных измерений $0,02 \text{ г}$. Для определения pH водной вытяжки приготавливаемых растворов исследования проводили с помощью прибора pH-150МИ. Для приготовления растворных смесей использовалась вода, соответствующая ГОСТ 23732–79.

В качестве добавки, улучшающей реологические свойства растворных смесей, использовали суперпластификатор С-3, содержание которого составляло 0,4...0,8 % от массы ангидритового вяжущего.

Для проведения исследований были изготовлены образцы-балочки с размерами 40×40×160 мм. Образцы хранились в воздушно-сухих условиях и подвергались испытанию в различные сроки твердения, а в качестве исследуемых параметров в ангидритовых композициях приняты подвижность и водопотребность, предел прочности при сжатии и изгибе, средняя плотность, водостойкость, водопоглощение.

Обсуждение результатов

Анализ химического состава гальванического шлама показал наличие двух модификаций оксида железа: гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d_a = 3,653; 2,729; 1,350 \text{ \AA}$) – 19,33 % и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d_a = 5,923; 1,520 \text{ \AA}$) – 9,04 %. На рентгенограмме присутствуют линии отражения, соответствующие гётиту $\beta\text{-FeO}[\text{OH}]$ ($d_a = 7,388; 2,566; 1,781 \text{ \AA}$) – 12,64 %. Имеется вторичный кальцит CaCO_3 ($d_a = 3,262; 3,029; 2,275; 1,599 \text{ \AA}$) – 25,71 % и его полиморфная модификация – арагонит ($d_a = 3,392; 1,879; 1,726 \text{ \AA}$) – 15,64 %. Остальную массу представляют оксиды щелочных металлов: цинкит ZnO ($d_a = 3,959; 1,618; 1,399 \text{ \AA}$), тенорит CuO ($d_a = 2,322; 1,382; 1,266 \text{ \AA}$), бунзенин NiO ($d_a = 1,464; 1,450 \text{ \AA}$) и корунд – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_a = 9,836; 4,502; 1,291 \text{ \AA}$). На спектре отчетливо регистрируется аморфная фаза гальванического шлама, представленная «горбушкой» в области $2\theta = 30\text{--}40$ град. Имеется оксид кремния – SiO_2 , ($d_a = 3,116; 2,484; 2,021 \text{ \AA}$) (рис. 1, а). Данные о химическом составе гальванического шлама сведены в табл. 1.

На дериватограмме гальванического шлама после сушки (рис. 1, б) наличие эндотермического эффекта

при температуре 106,0 °С, обусловлено дегидратацией воды и обезвоживанием гётита $\beta\text{-FeO}[\text{OH}]$. Наличие примесей щелочных катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} смещает эндотермический пик в сторону меньших температур [4].

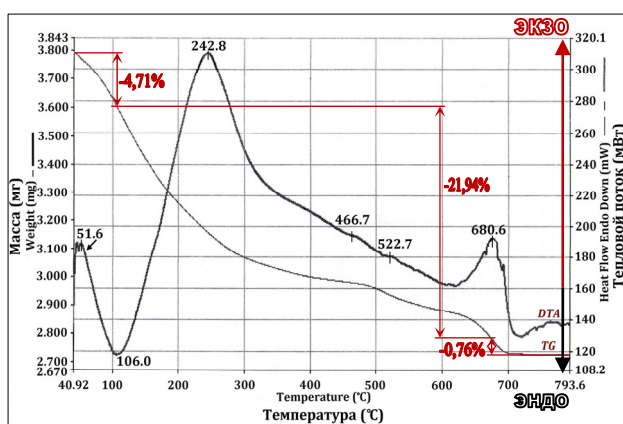
Разрушение гидроокислов железа вида $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые образовались в результате взаимодействия щелочей $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH с солями железа FeSO_4 , объясняет наличие большого экзотермического эффекта при 242,8 °С. Слабые экзотермические эффекты, зафиксированные при температурах 466,7 °С и 522,7 °С и ярко выраженный экзотермический эффект при 680,6 °С отвечают переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По данным [4] температура перехода между γ - и α -формами по колеблется в пределах 400–800 °С.

Полученные данные об удельной поверхности частиц порошка шлама с удельной поверхностью 950...1000 м²/кг позволяют отнести его к классу высокодисперсных добавок. Фракционный состав гальванического шлама, определенный лазерным анализатором частиц HORIBA LA-950 (рис. 2, а), представлен нано- и ультрадисперсными частицами с размерами от 1...100 мкм.

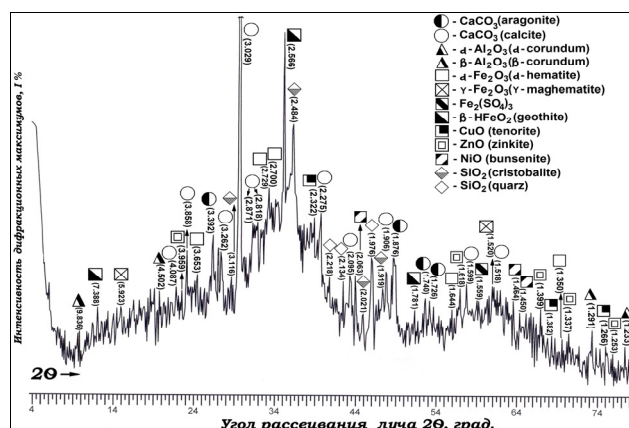
В то же время анализ данных микроструктуры позволяет судить о присутствии более мелких частиц (рис. 2, б). С целью повышения степени активности исследуемый нано- и ультрадисперсный порошок гальванического шлама подвергался обжигу при температурах 800 °С и 1 000 °С. Необходимость термической обработки гальванического шлама обусловлена следующими причинами: деструкция полимерных (органических) и неорганических веществ; декарбонизация вторичного кальцита с образованием свободного оксида кальция.

Таблица 1. Химический состав гальванического шлама

Материал	Содержание окислов, %								
	SiO ₂	CaO	CO ₂	ZnO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO	H ₂ O	Al ₂ O ₃
ГШ	2,85	23,17	18,19	3,07	44,92	2,20	1,84	1,28	2,48



а



б

Рис. 1. Спектры РФА и ДТА исследуемого шлама: а – рентгенограмма гальванического шлама после сушки при T = 100 °С; б – дериватограмма гальванического шлама после сушки при T = 100 °С

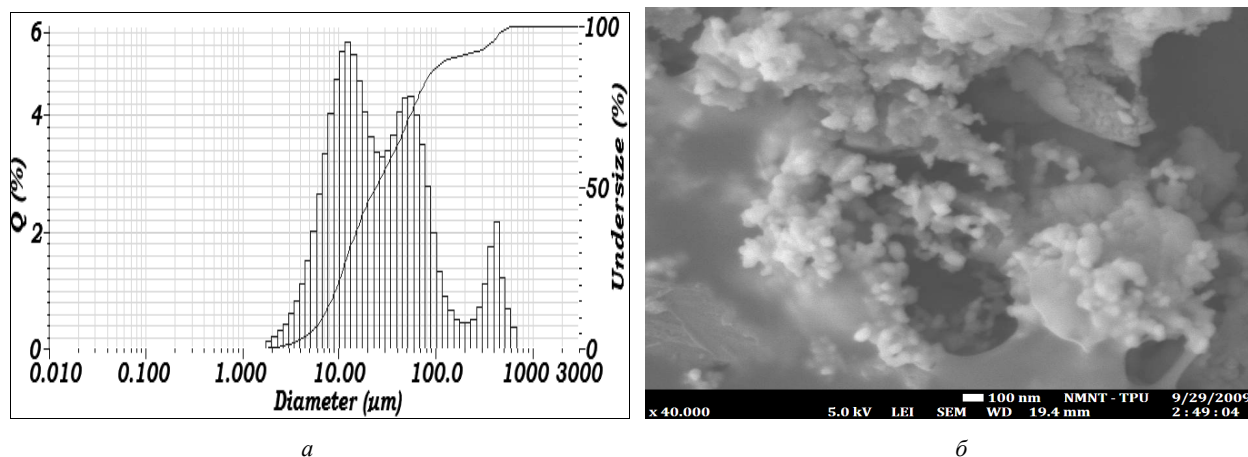


Рис. 2. Исследование удельной поверхности и микроструктуры частиц гальванического шлама: *a* – интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц; *б* – частицы при 40 000-кратном увеличении

Гальванический шлам обжигался в течении 1 часа при температуре 800 °С и 1 000 °С в муфельной печи ПМ–8, после чего исследовали микроструктуру обожженных порошков (рис. 3, *a*, *б*) и определяли удельную поверхность частиц (рис. 4, *a*, *б*). Физико-технические характеристики порошков представлены в табл. 2. Данные о среднем размере (диаметре) частиц обожженных порошков, полученные с помощью прибора ПСХ-9, подтверждают снижение удельной поверхности (табл. 2). В ходе исследований было установлено уменьшение удельной поверхности частиц порошка при обжиге (табл. 2), в среднем на 45,5 – 48,0 % при температуре 800 °С и на 63,2–64,0 % при температуре 1 000 °С. Однако анализ графиков о распределении частиц по размерам (рис. 2, *a*; 4, *a*, *б*), свидетельствует об увеличении

количества nano- и ультрадисперсных частиц с размером менее 2 мкм у обожженных порошков, по сравнению с необожженным, содержащим не более 0,12 % таких частиц в общем объеме (рис. 2, *a*). При обжиге 800 °С количество частиц увеличивается до 6,53 %, а при 1 000 °С – до 4,77 %.

В связи с тем, что при обжиге происходит декарбонизация кальцита с образованием свободного оксида кальция, необходимо было исследовать его свойства. Данные рН водной вытяжки приготовленных растворов (табл. 2) показали в первом случае щелочность среды – 11,00...11,04, а во втором – 10,64...10,66. Следовательно, оптимальной температурой обжига дисперсной добавки для образования более активного оксида кальция является температура 800 °С.

Таблица 2. Физико-технические характеристики гальванического шлама

Образец порошка	$T_{(об)}$, °С	Удельная поверхность Ауд, м ² /кг	Средний диаметр частиц (Dmid), мкм	рН водной вытяжки	Плотность, г/см ³	Потери при прокаливании, %
1	800	518...522	3,240	11,00...11,04	3,569	22...25
2	1 000	350...360	4,660	10,64...10,66	3,606	31...33

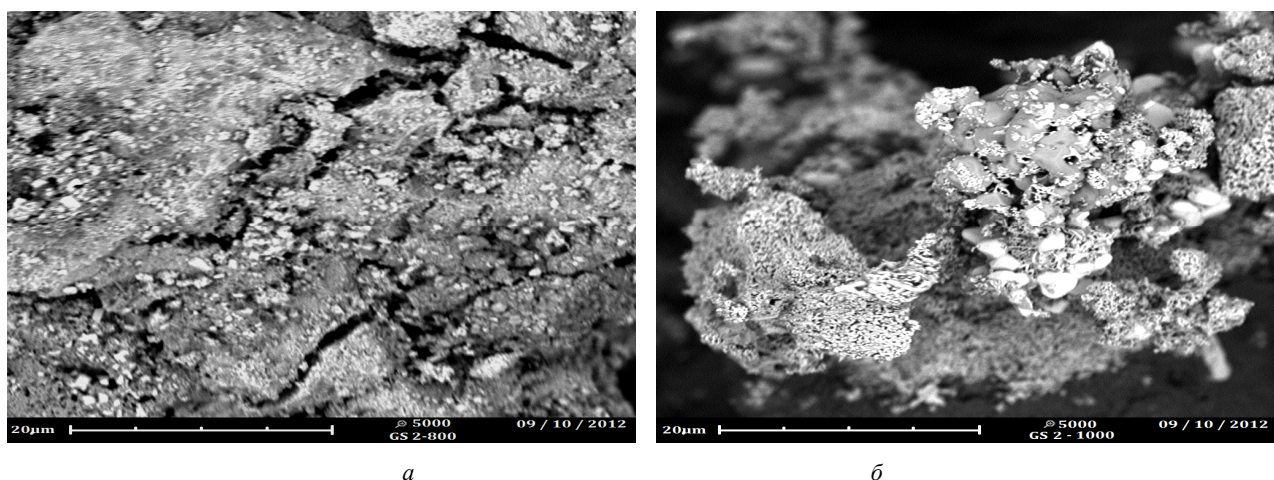


Рис. 3. Микроструктура гальванического шлама после обжига при 5 000-кратном увеличении: *a* – при температуре обжига 800 °С; *б* – при температуре обжига 1 000 °С

Исследование микроструктуры обожженных порошков (рис. 3, а, б) показало наличие высокой степени дефектности формы частиц. Согласно воззрениям В. Г. Батракова и Ю. М. Баженова [5, 6], форма и рельеф поверхности частиц влияют не только на размерность надмолекулярных образований, но и на механическое сцепление вяжущего с добавочным веществом. Данные рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, представленные на рис. 1 а, б, позволяют сделать вывод о возможности применения гальванического шлама в качестве нано- и ультрадисперсной добавки, активизирующей процессы гидратации и твердения ангидритового вяжущего.

Таким образом, обжиг способствует повышению активности порошков гальванических шламов. Снижение величины удельной поверхности обожженных порошков гальванических шламов, определенной с помощью прибора ПСХ-9, вызвано высокой активностью порошков, в результате чего происходит агрегация частиц.

Обожженный нано- и ультрадисперсный шлам использовался для модификации ангидритового вяжущего при различных концентрациях 0,2...8,0 %. Для приготовления смеси молотый природный ангидрит смешивали совместно с бисульфатом натрия, взятого в отношении 0,75 % по массе ангидрита. Суперпластификатор С-3 добавлялся в виде водного раствора совместно с обожженным порошком шлама, после тщательного перемешивания образовывалась модифицирующая суспензия. Водотвердое отношение принималось 0,20...0,30, исходя из необходимых технологических характеристик растворной смеси (связности, подвижности, водоудерживающей способности). После затворения ангидритового вяжущего водной суспензией достигалась однородность смеси, после чего ее укладывали в формы и уплотняли. Испытания образцов проводили согласно [7], в результате были получены показатели пределов прочности на сжатие и изгиб в возрасте 7, 14 и 28 суток, представленные в табл. 3.

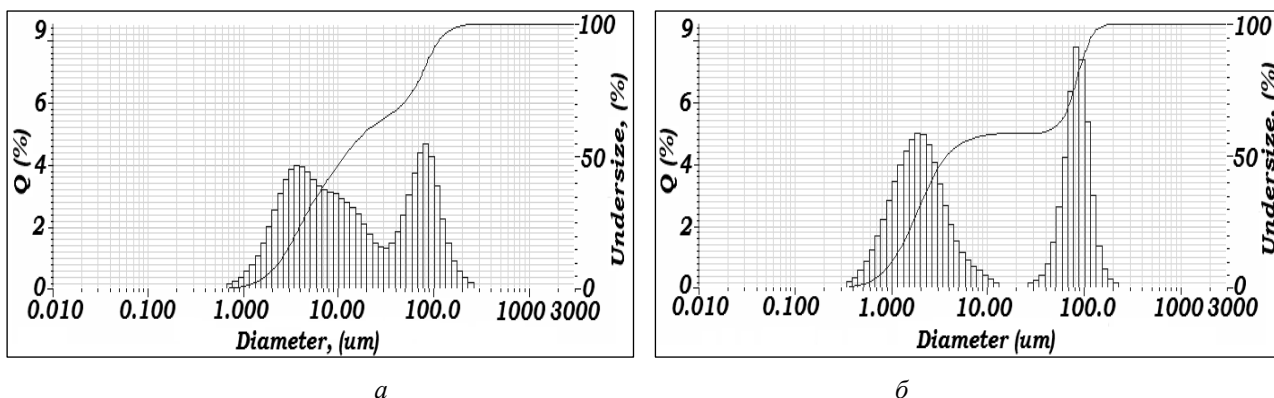


Рис. 4. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц: а – порошок, обожженный при 800 °С; б – порошок, обожженный при 1 000 °С

Таблица 3. Физико-технические и технологические свойства ангидритовых композиций

№ состава	В/А, %	Прочность на сжатие / изгиб, МПа				Плотность, г/см ³		рН	Кр	Драс., мм	Wm, %	
		7 сут.	14 сут.	21 сут.	28 сут.	смеси	изделия					
1	К	0,26	2,17/0,19	3,46/0,22	4,502/0,27	5,946/0,31	2,103	1,951	5,34–5,38	–	172	32,2
Гальванический шлам, обожженный при температуре 800 °С												
2	0,3	0,21	4,07/0,48	8,94/1,26	9,17/1,34	12,38/1,40	2,794	1,875	6,84...6,89	0,67	161	8,33
3	0,5	0,23	9,80/0,65	9,21/0,61	9,41/1,01	10,71/1,23	2,685	1,974	7,65...7,66	0,56	171	7,09
4	0,7	0,24	4,73/0,34	8,84/1,24	8,29/1,08	11,94/1,38	2,697	1,886	7,68...7,71	0,42	159	9,12
5	0,9	0,25	4,04/0,33	6,30/0,54	6,63/0,59	6,24/0,64	2,719	1,949	7,62...7,70	0,68	160	9,44
6	2,0	0,23	5,87/0,49	7,48/0,61	5,28/0,43	4,63/0,38	2,732	1,876	7,85...7,88	0,77	161	4,67
7	4,0	0,26	5,13/0,46	5,92/0,49	5,09/0,41	6,14/0,57	2,744	1,870	8,87...8,91	0,49	166	6,07
8	5,0	0,26	4,34/0,30	6,58/0,52	5,98/0,49	5,65/0,41	2,761	1,858	8,90...8,94	0,67	161	7,39
Гальванический шлам, обожженный при температуре 1 000 °С												
11	0,2	0,20	3,92/0,29	4,59/0,33	4,62/0,34	4,68/0,33	2,684	1,880	5,22...5,24	–	174	10,28
12	0,4	0,20	4,91/0,36	5,01/0,42	5,11/0,40	4,98/0,32	2,268	1,954	5,30...5,32	0,27	158	9,12
13	0,5	0,22	4,70/0,28	4,62/0,25	4,72/0,28	4,77/0,24	2,745	1,861	6,18...6,20	0,16	156	8,57
14	0,8	0,23	4,52/0,25	4,07/0,18	5,06/0,49	5,17/0,58	2,616	1,850	9,14...9,18	0,18	157	7,76
15	1,0	0,24	4,07/0,22	3,94/0,14	4,04/0,26	4,10/0,33	2,785	1,813	9,26...9,28	0,19	156	9,85
16	2,0	0,24	2,58/0,34	4,09/0,48	4,41/0,38	6,04/0,58	2,692	1,853	8,16...8,18	0,22	150	10,87
17	8,0	0,26	1,11/0,11	1,49/0,15	0,80/0,12	0,80/0,10	2,792	1,805	9,69...9,70	0,10	152	9,89

Выводы

Были подобраны составы растворов смесей на основе природного ангидрита с использованием комплексной добавки, состоящей из термически активированного нано- и ультрадисперсного порошка гальванического шлама и суперпластификатора С-3. Установлено, что наилучшую модифицирующую способность проявил шлам, обожженный при температуре 800 °С, прочность образцов увеличивается на 49...51 % при содержании добавки от 0,3...0,7 % от массы вяжущего, по сравнению с контрольным образцом, также повышается водостойкость композиций, ($K_p = 0,42...0,67$), снижается водопоглощение. Заметно улучшаются реологические свойства: подвижность и связность, в зависимости от концентрации шлама в вяжущей системе.

Использование обожженного шлама при 1 000 °С приводит к понижению физико-технических свойств и водостойкости ангидритовых растворов во всем исследуемом интервале концентраций добавки в связи с формированием при высокой температуре кристаллического оксида кальция, медленно реагирующего с водой. Последнее обстоятельство снижает его активирующее свойства, а при выдержке во

влажных условиях ангидритовая композиция склонна к трещинообразованию вследствие вспучивания пережженного оксида кальция. Таким образом, оптимальной температурой обжига является температура 800 °С.

Библиографические ссылки

1. *Hahn Th.* International tables for crystallography. Vol. A. Space-group symmetry. – 5th rev. ed. – Springer, 2005. – 911 p.
2. Powder Diffraction File, Inorganic, JCPDS International Centre for Diffraction Data, U.S.A., 1977. – 1084 p.
3. *Горелик С. С., Скаков Ю. А., Распоргуев Л. Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., доп. и перераб. – М. : МИСИС, 1994. – 328 с.
4. *Горшков В. С., Савельев В. Г., Абакумов Л. В.* Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства. – М. : Стройиздат, 1995. – 575 с.
5. *Батраков В. Г.* Модифицированные бетоны. – М. : АСВ, 1998. – 701 с.
6. *Баженев Ю. М.* Технология бетона. – М. : АСВ, 2002. – 500 с.
7. ГОСТ 23789–90. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. – URL: <http://gostexpert.ru/> (дата обращения 11.07.2012).

S. V. Sychugov, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

A. S. Kazantseva, Student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

D. R. Gainetdinova, Student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Improving the water-resistance of binding agent based on natural anhydrite

This paper is devoted to the development of composite anhydrite binders, modified by ultra- and nanoadditives of technogenic origin. Galvanic sludge powder which contained grains of alkali-earth metals of ultra- and nanometric size was used as a modifying additive. The analysis of chemical content, properties and specific surface area data of the powder allowed to make the conclusion that this powder can be applied as modifier for hydration and anhydrite binder solidification. In order to boost the activity of ultra- and nanopowder, it was exposed to thermal treatment at temperatures from 800 to 1000 °C (degrees Celsius). During research processes we identified positive influence of galvanic sludge with ultra- and nanopowders on physical, mechanical, technological properties and structurization of anhydrite composite. As a result the optimal concentration of ultra- and nanopowder modifiers in anhydrite composite binders was determined.

Keywords: galvanic sludge, modification, rheology, nano- and ultra-disperse additives

Получено: 16.11.12