

Міністерство освіти України
ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ

На правах рукопису

Павлова Людмила Вікторівна

**БЕТОНИ ТА ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
З ВИКОРИСТАННЯМ АКТИВНОГО МУЛУ**

Спеціальність: 05.23.05 - Будівельні матеріали та виробництво

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1997



00752284 (S)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі "Фізико-хімія матеріалів, корупції та споруди" Харківської державної академії залізничного транспорту (ХарДАЗТ).

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор
ПЛУГІН А.М.

Офіційні опоненти: Лауреат Державної премії України,
заслужений діяч науки та техніки України,
член-кореспондент АН Грузії,
доктор технічних наук, професор
МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН О.П.

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
СПІРІН Ю.О.

Провідна організація: Інститут водопостачання, водовідведення та екології ДержНДІ УкрВОДГЕО.

Захист відбудеться 22 квітня 1997 року о 12 годині на засіданні спеціалізованої Ради Д 02.07.03 при Харківському державному технічному університеті будівництва та архітектури за адресою: 310002, м.Харків, вул.Сумська, 40.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці університету.

Автореферат розіслано "22" березня 1997р.

Вчений секретар спеціалізованої Ради,
А.Т.Н., професор

СМЕЛЬЯНОВА І.А.

Актуальність роботи. У зв'язку з необхідністю вирішення проблеми організації екологічно чистих безвідходних виробництв поширюється застосування будівельних матеріалів на основі місцевої сировини, а також з використанням відходів різних виробництв. Охорона водоймищ від забруднень шляхом біологічної очистки стічних вод не дає очікуваної ефективності, оскільки самі очисні станції без системи утилізації осадів, що містять активний мул, є джерелами вторинних забруднень біосфери. При цьому надмірний активний мул, що накопичується на мулових картах навколо великих промислових міст, створює широку зону екологічного та соціального дискомфорту, вимагаючи не тільки енергетичних витрат на своє обезводнення, але також відводу все нових та нових земель під мулові карти.

У зв'язку з підвищенням санітарних вимог активний мул станцій біологічної очистки практично перестав використовуватись як добриво в Україні. Його використання в інших цілях не перевищує 0,1-0,3%. Відомі способи утилізації активного мулу при виготовленні деяких будівельних виробів також не можуть забезпечити його масову утилізацію. Для цього необхідно розширити спектр будівельних матеріалів, в яких використовується активний мул, особливо матеріалів та виробів масового застосування.

Мета роботи. Розробка нових матеріалів та виробів з використанням активного мулу та технологічних способів їх виготовлення з урахуванням уявлень про електроповерхневі властивості, явища та взаємодії в дисперсних системах.

Задачі роботи:

- дослідження електроповерхневих властивостей складових розроблених матеріалів (активного мулу, цементу, вапна, деревини);
- дослідження механізмів взаємодії активного мулу з неорганічними (цемент, мономінерали, вапно, гіпс) та органічними (деревина) матеріалами з застосуванням комплексних методів;
- розробка сировинних складів бетонів та теплоізоляційних виробів з використанням активного мулу;
- дослідження впливу різних технологічних параметрів на фізико-механічні властивості та фізико-хімічні особливості зразків виробів з використанням активного мулу;
- вибір технологічних регламентів виготовлення бетонів та теплоізоляційних виробів з використанням активного мулу;
- розробка нормативних документів, в т. ч. технічних умов на конструкційно-теплоізоляційний матеріал з використанням активного мулу;

-санітарно-гігієнічна перевірка та екологічний контроль властивостей розроблених матеріалів;

-дослідно-промислова перевірка та впровадження результатів досліджень.

Автор захищає:

-уявлення про механізм взаємодії активного мулу з неорганічними (цемент, мономінерали, вапно, гіпс) та органічними (деревина) матеріалами;

-методику та результати дослідження електроповерхневих властивостей та взаємодій активного мулу та вказаних матеріалів;

-способи утилізації активного мулу при виробництві бетонних виробів;

-способи утилізації активного мулу при виробництві теплоізоляційних плит з відходів деревини.

Наукова новизна:

-теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено, що суміщення різнорідних за своїми властивостями матеріалів - біологічних, органічних та неорганічних - та формування структури та властивостей будівельних матеріалів з цих складових забезпечуються за рахунок їх електроповерхневих властивостей та електрогетерогенної взаємодії (тобто між протилежно зарядженими поверхнями);

-одержані нові експериментальні дані про вплив концентрацій електроліту на величину ζ -потенціалу активного мулу та деревини, про ступінь взаємодії активного мулу та неорганічних в'язучих речовин по величині щільності осаду в водо-дисперсній системі, а також про міцнісні характеристики бетонів та теплоізоляційних виробів з активним мулом;

-показано, що знешкодження матеріалів з активним мулом обумовлено зв'язуванням катіонів важких металів (Pb, Sn, Cd, Cr, Ni, Zn, Hg) у системах, що досліджуються, продуктами гідратації цементу та деревними матеріалами, що підтверджено дослідженнями за допомогою методів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та атомно-абсорбційного аналізу;

-одержані нові експериментальні дані про вплив основних технологічних параметрів на фізико-механічні характеристики деревно-мулових матеріалів.

-Практична цінність роботи полягає у тому, що автором розроблені способи утилізації активного мулу шляхом його використання замість води замішування у бетонній суміші, а також як зв'язуючого при його попередньому обезводненні до вологості 80% при виробництві тепло-

ізоляційних плит з відходів деревини. Очікувані обсяги впровадження розробки: 1) підприємства по виготовленню деревно-мулових плит з обсягом виробництва 18000 м³/рік; 2) підприємства по виготовленню бетонних та залізобетонних конструкцій потужністю до 100тис.м³/рік, де частина бетону (орієнтовно 20 тис.м³/рік) виготовляється з активним мулом замість води замішування. Це дозволить утилізувати у першому випадку не менше ніж 10000 тон, а у другому - 20000 тон мулу щорічно (при його вологості більше ніж 80%). На вказані матеріали та способи одержані позитивні рішення на видачу патентів України (за заявками №№ 94061608, 93005501) та Російської Федерації (за заявками №№ 94041512, 94025784).

Реалізація результатів роботи полягає у розробці технічних умов ТУ У 01116472.002-96, узгоджених "Укрзалізницею" та МОЗ України, технологічних регламентів та технологічної схеми виготовлення бетонних та теплоізоляційних плит, які прийняті до впровадження на заводі ЗБК "Дорбуртестра" Південної залізниці та в АТ "Південтрансбуда".

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідались на: чотирьох науково-технічних конференціях Харківської державної академії залізничного транспорту та фахівців залізничного транспорту: 54-й - 1992р., 55-й - 1993р., 57-й - 1995р., 58-й - 1996р.; двох Міжнародних конференціях "Ресурсозберігаючі технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій" (м.Белгород, 1993р.,1995р.); науковій конференції "Колоїдна хімія та фізико-хімічна механіка природних дисперсних систем" (м.Одеса, 1993р.); 1-й угорсько-українській конференції з екологічних проблем Карпатського Єврорегіону (м.Ужгород, 1994р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні" (м.Харків, 1995р.).

За матеріалами дисертації опубліковано 18 друкованих робіт, в т. ч. учбовий посібник, методичні вказівки, 2 статті та чотири заявки на видачу патенту на винахід.

Структура та обсяг роботи. Робота складається з вступу, 6 глав, висновків, списку літератури з 165 найменувань, 8 додатків та включає 105 сторінок основного тексту, 9 таблиць та 47 малюнків.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність даної роботи, сформульовані її мета та задачі, висловлені основні положення, які виносяться на захист.

У літературному огляді (глава 1) дається аналіз природи електроповерхневої активності матеріалів, що застосовуються у дослідженнях, обгрунтовуються наукові гіпотези, а також області досліджень та застосування їх результатів. Основну увагу було приділено вивченню електроповерхневих властивостей цементного клінкеру, його мономінералів, вапна, гіпсу, деревини, а також біологічних клітин активного мулу (АМ).

Виникнення заряду на твердих поверхнях цементно-водних систем більшість дослідників пояснюють з урахуванням концепції активних центрів або потенціалвизначаючих іонів (Комохов П.Г., Матвієнко В.А., Огава К., Пашенко О.О., Плуґін А.М., Ребіндер П.О., Сватовська Л.Б., Сичов М.М., Такемото К., Четтерджи О.К. та ін.). Реальність існування електричних активних центрів підтверджені численними роботами Дістлера Г.І. та його школи.

За даними Айлера Р., на поверхні "кремнезем-вода" є дискретні центри з позитивним та негативним зарядами. Сумарний заряд поверхні визначається знаком переважаючого заряду. За даними Бабушкіна В.І., Комохова П.Г., Перцова М.В., Плуґіна А.М., Сичова М.М., заповнювачі бетону (граніт, кремнезем), зерна клінкеру, а також високодисперсні гелеподібні гідросілікати кальцію набувають у воді негативний заряд поверхні, а мікрокристалічні гідросульфаталюмінати, гідралюмінати та гідроксид кальцію (портландіт) - позитивний заряд. Наявність поверхневих зарядів твердої фази викликає утворення навколо її часток подвійного електричного шару (ПЕШ).

У зв'язку з цим бетонну суміш можна уявити у вигляді полідисперсної системи з подвійним електричним шаром ПЕШ на межі твердої дисперсної фази з рідинним дисперсійним середовищем. Для опису процесів взаємодії між частками цієї системи на ранніх стадіях твердіння можна застосувати теорію розклинювального тиску ДДФО. Згідно цієї теорії наближення або відштовхування часток визначається величиною молекулярної, а також величиною та знаком електростатичної складових розклинювального тиску. Мінімальне значення друга складова має при взаємодії протилежно заряджених часток. На основі теоретичних уявлень колоїдної хімії (Воюцький С.С., Дерягин Б.В., Чернобережський Ю.М. та ін.) електричні взаємодії, що виникають в системах з різнойменними зарядами поверхонь часток, були визначені Плуґіним А.М. як електрогетерогенні взаємодії (аналог терміну взаємна коагуляція), на відміну від електрогомогенних взаємодій - між однойменно зарядженими поверхнями. Обидва ці види взає-

модій разом з високою дисперсністю гідратних новоутворень грають важливу роль при формуванні коагуляційної структури бетонної суміші, структури та міцностних властивостей бетону.

Електроповерхневі властивості та явища притаманні також деревині. Вона має велику кількість функціональних груп, що виконують роль активних центрів на її поверхні (Щербаков О.С., Челіщев І.Ф.). На думку Мерсова Є.Д., Мірецького В.Ю., Ребріна С.П., в основі утворення структури деревно-стружкових плит лежить взаємодія між функціональними групами деревини та різних смол. Наявність гідроксильних (-ОН), карбоксильних (-COOH), карбонільних (-CHOH) груп надає поверхні деревини сумарний негативний заряд.

Електроповерхневі властивості та явища виявляють також біологічні матеріали. В силу свого походження дисперсна фаза АМ майже на 50% складається з органічної складової, що включає біологічні клітини найпростіших та мікроорганізмів колоїдних розмірів. За сучасними уявленнями (Дейнега Ю.Ф., Савлук О.С., Фрідріхсберг Д.О.), на клітинній поверхні існує мозаїка з зарядів катіонної та аніонної груп (COOH, OH, NH₃OH). Завдяки наявності амфотерних груп, на поверхні клітин можлива перезарядка при зміні рН. Наявність заряду на поверхні клітин також приводить до утворення ПЕШ та виникнення поверхневого та електрокінетичного потенціалів. Дослідження, які були проведені Овчаренко Ф.Д., Перцовим М.В., Ульберг З.Р., Естрелою-Льопісом В.Р., показали, що вибіркова адгезія колоїдних часток до поверхні живих клітин викликана, як одним з можливих механізмів, взаємодією протилежних по знаку поверхневих зарядів. Таким чином, аналіз літературних джерел показав, що наявність зарядженої межфазної межі та висока дисперсність компонентів систем, що досліджуються, приводить до необхідності враховувати знак заряду поверхні часток, їх розміри, вплив знаку заряду на характер взаємодії поверхонь. Це дозволяє в свою чергу намітити можливі шляхи зміння електроповерхневих властивостей для одержання матеріалів з заданими кінцевими властивостями.

Виходячи з цього, була сформульована основна наукова гіпотеза досліджень, яка полягає в тім, що суміщення різнорідних матеріалів - біологічних, органічних та неорганічних - та формування структури та властивостей матеріалів з цих компонентів забезпечуються за рахунок їх електроповерхневих властивостей та електрогетерогенної взаємодії. Механізм взаємодії вказаних речовин при цьому можна визначити таким чином. При використанні АМ замість частини або всієї води замішування в бетонній суміші у склад цементного каменя вводиться нова мікроструктурна складова у вигляді біологічних клітин, що мають при рН > 4 негативний заряд, з розмірами, які зіставлені з розмірами цементних часток. У дисперсній системі виникає надлишок хімічно неактивних часток з негативним поверхневим зарядом, що перешкоджає

коагуляції новоутворень цементу у початкові періоди структуроутворення, знижує питомий вміст продуктів гідратації цементу у дисперсній системі, порушує співвідношення між позитивно та негативно зарядженими поверхнями, приводить до змінення рухомості бетонної суміші та міцності цементного каменя та бетону.

Що стосується взаємодії клітин АМ та деревних відходів, то при $\text{pH} = 7$ поверхні цих складових заряджені різнойменно (негативно), що зумовлює низьку міцність деревно-мулових матеріалів. Для забезпечення електрогетерогенної взаємодії між ними та підвищення за рахунок цього міцності вказаних матеріалів було запропоновано обробляти поверхню деревини водним розчином $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результаті надеквівалентної адсорбції катіонів Al^{3+} на одновалентних негативно заряджених активних центрах поверхня деревини повинна перезарядитись позитивно, що створить умови для електрогетерогенної взаємодії з негативно зарядженими частками АМ (при $\text{pH} = 7$). Перезарядка поверхні деревини за допомогою водних розчинів солей високовалентних катіонів, зокрема Al^{3+} , стало другою науковою гіпотезою досліджень.

Головною умовою при утилізації АМ є його знезаражування. По літературним джерелам встановлено, що для цього застосовуються теплова обробка активного мулу при температурі $> 60^\circ\text{C}$ та лужне середовище при $\text{pH} > 11$. Окрім того, катіони важких металів при $\text{pH} > 11$ зменшують свою рухомість, а застосування високодисперсних матеріалів, особливо цеолітів, зв'язує катіони адсорбційним шляхом. Це передумовлює можливість застосування АМ у бетонах, технологія прискореного виготовлення яких передбачає підвищену температуру (як правило, $80-90^\circ\text{C}$), а сам бетон характеризується високою лужністю рідинного середовища ($\text{pH} > 12$) та високою питомою поверхнею основних продуктів гідратації - гідросілікатів кальцію. Найбільш доцільним при цьому є застосування активного мулу станцій біологічної очистки для важких бетонів та теплоізоляційного керамзитобетону, де витрачається невелика кількість цементу.

Високорозвинена внутрікапілярна з негативним зарядом стінок структура деревини, застосування досить високих температур ($110-120^\circ\text{C}$) при виготовленні деревно-стружкових та деревно-волокнистих плит, повинні також забезпечити знезаражування АМ у цих виробках.

З урахуванням викладеного, в роботі намічені два види матеріалів - важкий та легкий бетони та теплоізоляційні плити, при виробництві яких можлива ефективна утилізація АМ.

У другій главі приведені характеристики матеріалів, що використовуються при проведенні досліджень: портландцемент марки М400 АТ "Балцем", гіпс будівельний з сировини Артемівського родовища, пісок кварцевий Безлюдівського кар'єру Харківської області, щебінь Ново-

українського кар'єру, суміші фракцій 5-20 мм, керамзит Харківського ДБК-1, суміші фракцій 5-20 мм, відходи деревини переважно хвойних пород у вигляді тирси довжиною до 2 мм.

Надмірний АМ - продукт біологічної очистки міських стічних вод. АМ є колоїдно-дисперсною системою, що складається з комплексу мікроорганізмів з адсорбованими на них органічними та неорганічними речовинами.

Дослідження впливу АМ на властивості бетону здійснювалось на зразках розмірами 10×10×10 см з бетону невисокої міцності ($R_{ct} \approx 15$ МПа та менше). Для важкого бетону оптимальна макро- та мезоструктура забезпечувалась за рахунок дотримування оптимальних коефіцієнтів розсунення зерен щебню $\alpha_{opt} = 1,2$ та піску $\mu_{opt} = 2,7$ згідно з уявленнями, розробленими у ХарДАЗТ. Приведена відповідна методика розрахунку складу бетону. Для керамзитобетону забезпечувалась оптимальна макроструктура за рахунок дотримування оптимального коефіцієнта розсунення гранул керамзиту α_{opt} . Оптимізація макроструктури, тобто розчинної складової, для теплоізоляційного керамзитобетону не проводилась через великі витрати цементу, потрібних для забезпечення $\mu_{opt} = 2,7$, що веде до збільшення щільності та міцності, не властивих теплоізоляційному керамзитобетону. Використання у дослідженнях бетону з оптимальною макро- та мезоструктурою забезпечило більш високу повторюваність результатів при мінімальних обсягах експериментів. Всі зразки бетону та цементного каменя виготовлялись при пропарюванні за стандартним режимом.

У цій же главі приведено опис оригінальних методик, розроблених для вивчення механізму взаємодії АМ та різних складових будівельних матеріалів. Для оцінки взаємодії АМ та неорганічних речовин була розроблена методика вимірювання ступеня коагуляції дисперсної системи по щільності осаду дисперсної фази. Для оцінки ефективності перезарядки поверхні деревинних відходів (тирси) розроблена методика, за якою оцінка ступеня адсорбції катіонів Al^{3+} , що застосовується для перезарядки деревини, здійснювалась по зміні концентрації водних розчинів $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ до контакту з тирсою та після. Вказані розчини вводилися в електрохімічний ланцюг з двома комірками, заповненими вказаними розчинами, у якому за рахунок різниці концентрацій цієї солі виникала ЕДС (концентраційний потенціал). Вимірювання ЕДС дозволяє оцінити відносне змінення концентрації іонів Al^{3+} у розчині по формулі:

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{\frac{E \cdot zF}{RT}} \quad (1)$$

де C_1 та C_2 - відповідно, концентрація розчину до та після взаємодії з деревиною, моль/л; E - вимірене стале значення ЕДС у концентрацій-

ному ланцюгу, мВ; z - валентність іона; F - число Фарадея, Кл/моль; R - універсальна газова стала, Дж/(моль·град); T - абсолютна температура.

Тут же приведені короткі відомості про інші застосовані методи: вимірювання ζ -потенціалу, фізико-хімічних досліджень, контролю екологічної безпеки та санітарно-гігієнічного контролю. Приведений короткий опис способу виготовлення теплоізоляційних плит.

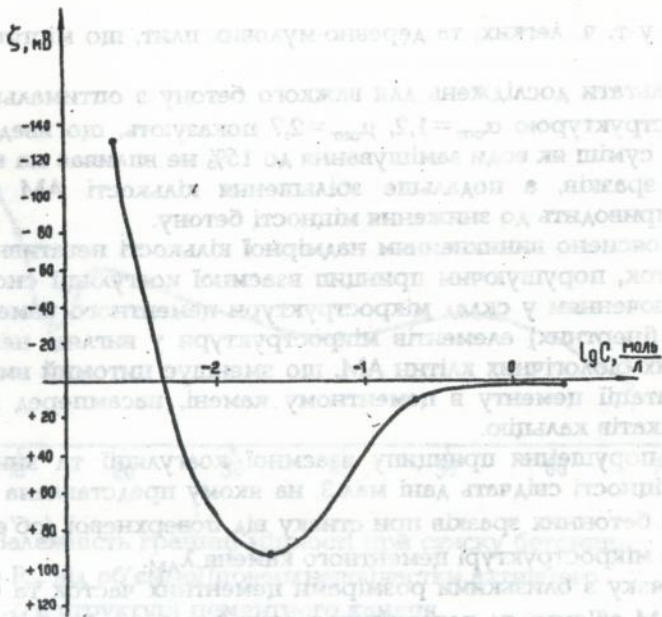
У третій главі приведені результати експериментальних досліджень електроповерхневих властивостей та взаємодій систем, що досліджуються.

З метою визначення знаку заряду поверхні систем, що досліджуються, а також для підтвердження гіпотези про перезарядку деревини високовалентними катіонами Al^{3+} визначали ζ -потенціал шляхом вимірювання потенціалу протікання у порошкових діафрагмах. Результати, представлені на мал.1, наочно підтверджують цю гіпотезу та дозволяють вибрати оптимальну для цього концентрацію водного розчину $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ($C_{opt} = 0,03$ моль/л). Перезарядка поверхні деревини зумовлена специфічною адсорбцією іонів Al^{3+} на поверхні деревини, про що свідчать отримані нами спектри ЯМР ^{27}Al (мал.2). Як показує порівняння параметрів ЯМР алюмінія у октаедричному (хімічний зсув $\delta \approx 0$ м.д., крива 1) та тетраедричному (хімічний зсув $\delta \approx 50$ м.д., криві 2,3) оточенні, взаємодія целюлози деревини з алюмінієм здійснюється за рахунок комплексоутворення з атомами кисню гідроксильних груп при одночасному заміщенні у них атомів водню. При цьому алюміній попадає в оточення атомів кисню, що належать функціональним групам целюлози.

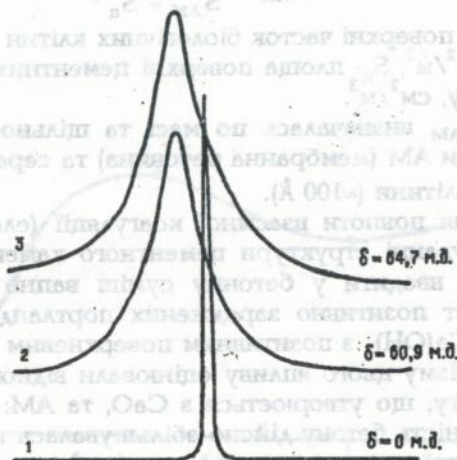
Експериментальні дослідження ЕДС концентраційного ланцюга також підтвердили факт перезарядки поверхні деревини водним розчином $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, про що свідчила поява негативного значення ЕДС, зумовлене зменшенням концентрації цього розчину після взаємодії з поверхнею деревної тирси.

За результатами вимірювання ступеня коагуляції різних дисперсних систем найбільший ступінь ущільнення осадка властивий системам, які мають різнойменний заряд поверхні часток (АМ-вапно, АМ- C_3A). У систем, які мають однойменно заряджені поверхні (АМ - цемент, АМ- C_2S , АМ- C_3S), або незначний заряд поверхні (АМ-гіпс), така взаємодія відсутня або виражена слабо, що підтверджується набагато меншим ступенем коагуляції для цих систем. Це доводить справедливість основної гіпотези досліджень, згідно якої в основі формування більш міцних структур у системах, що досліджуються, лежить взаємодія часток з різнойменно зарядженими поверхнями, тобто електрогетерогенна взаємодія.

Четверта глава присвячена дослідженню впливу різних технологічних параметрів на основні (фізико-механічні) характеристики



Мал.1. Залежність ζ -потенціалу деревного борошна від концентрації AlCl_3 .



Мал.2. Спектри ЯМР ^{27}Al зразків: 1 - розчин AlCl_3 (репер); 2 - деревне борошно, яке оброблене розчином AlCl_3 , та активний мул; 3 - деревне борошно, яке оброблене розчином AlCl_3 .

бетонів, у т. ч. легких, та деревно-мулових плит, що містять активний мул.

Результати досліджень для важкого бетону з оптимальною макрота мезоструктурою $\alpha_{opt} = 1,2$, $\mu_{opt} = 2,7$ показують, що введення АМ у бетонну суміш як води замішування до 15% не впливає на міцність бетонних зразків, а подальше збільшення кількості АМ у бетонній суміші приводить до зниження міцності бетону.

Це пояснено виникненням надмірної кількості негативно заряджених часток, порушуючим принцип взаємної коагуляції системи, а також вклученням у склад мікроструктури цементного каменя негідратуючих (інертних) елементів мікроструктури у вигляді негативно заряджених біологічних клітин АМ, що зменшує питомий вміст продуктів гідратації цементу в цементному камені, насамперед за рахунок гідросілікатів кальцію.

Про порушення принципу взаємної коагуляції та зниженні при цьому міцності свідчать дані мал.3, на якому представлена залежність міцності бетонних зразків при стиску від поверхневої (об'ємної) частки АМ в мікроструктурі цементного каменя λ_{AM} .

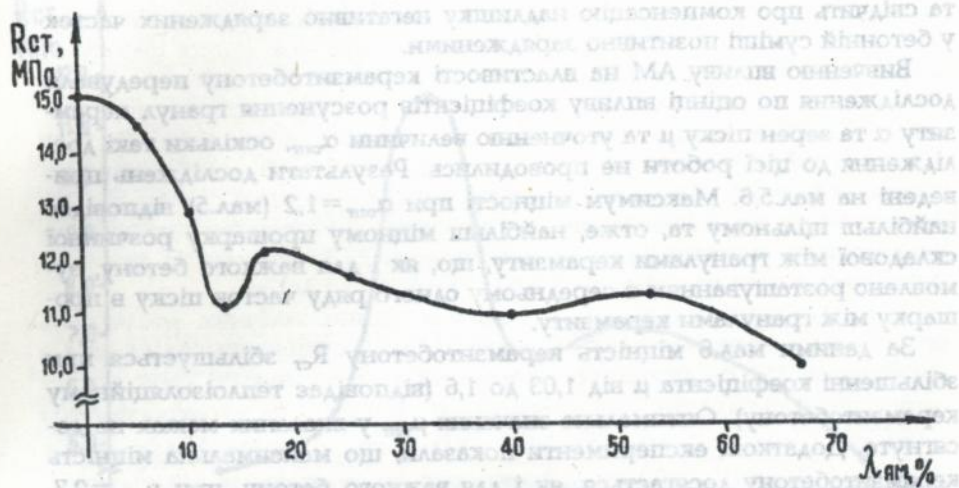
У зв'язку з близькими розмірами цементних часток та біологічних клітин АМ об'ємну та поверхневу частки λ_{AM} біологічних клітин АМ в загальному обсязі цементного каменя можна прийняти рівними та визначати їх по формулі:

$$\lambda_{AM} = \frac{S_{AM}}{S_{AM} + S_{ц}}, \quad (2)$$

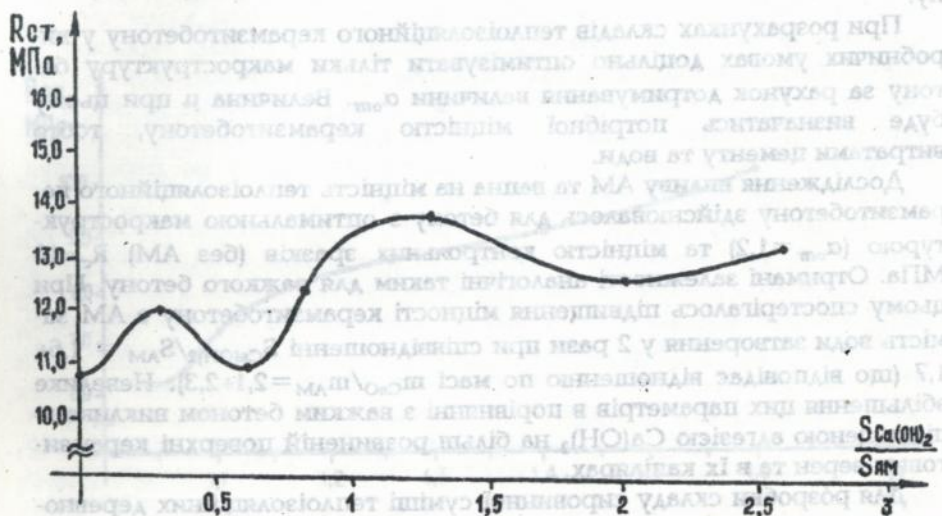
де S_{AM} - площа поверхні часток біологічних клітин АМ, що містяться у 1 м^3 бетону, $\text{см}^2/\text{м}^3$; $S_{ц}$ - площа поверхні цементних зерен, що містяться у 1 м^3 бетону, $\text{см}^2/\text{м}^3$.

Величина S_{AM} визначалась по масі та щільності сухого залишку білкової частини АМ (мембранна речовина) та середній товщині мембрани білкової клітини ($\approx 100 \text{ \AA}$).

Для відновлення повноти взаємної коагуляції (електрогетерокоагуляції) при формуванні структури цементного каменя та бетону з АМ запропоновано вводити у бетонну суміш вапно CaO , що повинно збільшити вміст позитивно заряджених портландітових мікрокристалічних часток Ca(OH)_2 з позитивним поверхневим зарядом. Для відображення механізму цього впливу оцінювали відношення площ поверхонь портландіту, що утворюється з CaO , та АМ: $S_{\text{Ca(OH)}_2}/S_{AM}$. За даними мал.4 міцність бетону дійсно збільшувалась при введенні у його склад вапна. При цьому досягався приріст міцності бетону, в порівнянні з контрольним (без АМ) бетоном, при співвідношенні площ поверхонь Ca(OH)_2 та АМ $S_{\text{Ca(OH)}_2}/S_{AM} = 1+1,2$ (або по масі $m_{\text{CaO}}/m_{AM} = 4+5$). Це відповідає приблизно рівним площам поверхонь Ca(OH)_2 та АМ



Мал.3.Залежність границі міцності при стиску бетонних зразків R_{ct} від об'ємної (поверхневої) частки активного мулу λ_{AM} в структурі цементного каменя.



Мал.4.Залежність границі міцності при стиску бетонних зразків R_{ct} від співвідношення площ поверхонь $Ca(OH)_2$ та активного мулу S_{AM} в бетоні.

та свідчить про компенсацію надлишку негативно заряджених часток у бетонній суміші позитивно зарядженими.

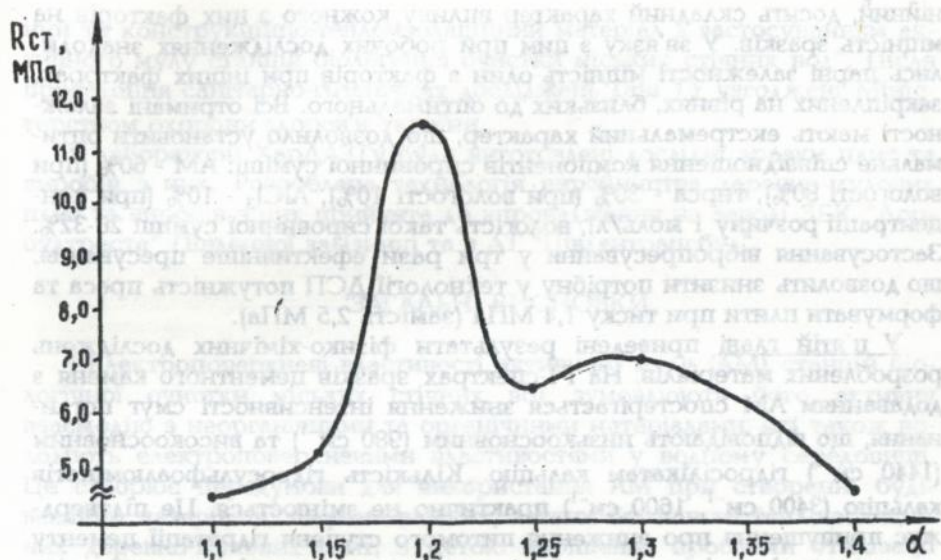
Вивченню впливу АМ на властивості керамзитобетону передували дослідження по оцінці впливу коефіцієнтів розсунення гранул керамзиту α та зерен піску μ та уточненню величини $\alpha_{\text{опт}}$, оскільки такі дослідження до цієї роботи не проводились. Результати досліджень приведені на мал.5,6. Максимум міцності при $\alpha_{\text{опт}} = 1,2$ (мал.5) відповідає найбільш щільному та, отже, найбільш міцному прошарку розчинної складової між гранулами керамзиту, що, як і для важкого бетону, зумовлено розташуванням в середньому одного ряду часток піску в прошарку між гранулами керамзиту.

За даними мал.6 міцність керамзитобетону $R_{\text{ст}}$ збільшується при збільшенні коефіцієнта μ від 1,03 до 1,6 (відповідає теплоізоляційному керамзитобетону). Оптимальне значення $\mu_{\text{опт}}$ у вказаних межах не досягнуто. Додаткові експерименти показали, що максимальна міцність керамзитобетону досягається, як і для важкого бетону, при $\mu_{\text{опт}} = 2,7$. Отримані залежності міцності керамзитобетону $R_{\text{ст}}$ від величин α та μ і значення $\alpha_{\text{опт}}$ та $\mu_{\text{опт}}$ аналогічні таким для важкого бетону. Це свідчить про те, що принципи оптимізації структури бетону на макро- та мезорівнях за рахунок оптимізації коефіцієнтів α та μ , що розвинені у ХарДАЗТ, зберігаються і для легких бетонів, зокрема керамзитобетону.

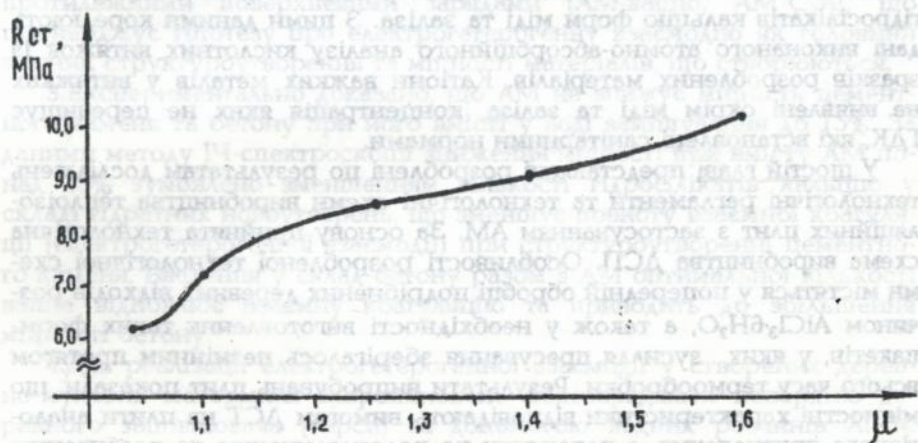
При розрахунках складів теплоізоляційного керамзитобетону у виробничих умовах доцільно оптимізувати тільки макроструктуру бетону за рахунок дотримування величини $\alpha_{\text{опт}}$. Величина μ при цьому буде визначатись потрібної міцності керамзитобетону, тобто витратами цементу та води.

Дослідження впливу АМ та вапна на міцність теплоізоляційного керамзитобетону здійснювалось для бетону з оптимальною макроструктурою ($\alpha_{\text{опт}} = 1,2$) та міцністю контрольних зразків (без АМ) $R_{\text{ст}} \approx 10$ МПа. Отримані залежності аналогічні таким для важкого бетону. При цьому спостерігалось підвищення міцності керамзитобетону з АМ замість води затворення у 2 рази при співвідношенні $S_{\text{Ca(OH)}_2}/S_{\text{AM}} = 1,6 + 1,7$ (що відповідає відношенню по масі $m_{\text{CaO}}/m_{\text{AM}} = 2,1 + 2,3$). Невелике збільшення цих параметрів в порівнянні з важким бетоном викликано підвищеною адгезією Ca(OH)_2 на більш розвиненій поверхні керамзитових зерен та в їх капілярах.

Для розробки складу сировинної суміші теплоізоляційних дерев'яно-мулових плит проведені дослідження залежностей міцності при вигині $R_{\text{виг}}$ стандартних зразків ($1 \times 5 \times 25$ см) від вмісту у суміші АМ та розчину $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вологості сировинної суміші, величини тиску пресування та вібропресування. Попередніми випробуваннями виявлено нелі-



Мал.5.Залежність границі міцності при стиску R_{ct} керамзитобетону від коефіцієнта розсунення гранул керамзиту α .



Мал.6.Залежність границі міцності при стиску R_{ct} керамзитобетону від коефіцієнта розсунення зерен піску μ .

нійний, досить складний характер впливу кожного з цих факторів на міцність зразків. У зв'язку з цим при робочих дослідженнях знаходились парні залежності міцність-один з факторів при інших факторах, закріплених на рівнях, близьких до оптимального. Всі отримані залежності мають екстремальний характер, що дозволило установити оптимальне співвідношення компонентів сировинної суміші: АМ - 60% (при вологості 80%), тирса - 30% (при вологості 10%), $AlCl_3$ - 10% (при концентрації розчину 1 моль/л), вологість такої сировинної суміші 28-32%. Застосування вібропресування у три рази ефективніше пресування, що дозволить знизити потрібну у технології ДСП потужність преса та формувати плити при тиску 1,4 МПа (замість 2,5 МПа).

У п'ятій главі приведені результати фізико-хімічних досліджень розроблених матеріалів. На ІЧ-спектрах зразків цементного каменя з додаванням АМ спостерігається зниження інтенсивності смуг поглинання, що відповідають низькоосновним (980 см^{-1}) та високоосновним (1440 см^{-1}) гідросілікатам кальцію. Кількість гідросульфоалюмінатів кальцію (3400 см^{-1} , 1600 см^{-1}) практично не змінюється. Це підтверджує припущення про зниження питомого ступеня гідратації цементу за рахунок гідросілікатів кальцію та зменшення у зв'язку з цим міцності цементного каменя та бетону з АМ.

Для оцінки ступеня зв'язування катіонів важких металів вивчалися спектри ЕПР вихідного АМ та композиції АМ-цемент. При цьому відбувається перерозподіл внеску парамагнітних форм для катіонів $Cu(III)$ та $Fe(III)$ - доля гідратованих форм зменшується з одночасним збільшенням зв'язаних розвиненою поверхнею негативно заряджених гідросілікатів кальцію форм міді та заліза. З цими даними корелюють дані виконаного атомно-абсорбційного аналізу кислотних витяжок із зразків розроблених матеріалів. Катіони важких металів у витяжках не виявлені окрім міді та заліза, концентрація яких не перевищує ГДК, які встановлені санітарними нормами.

У шостій главі представлені розроблені по результатам досліджень технологічні регламенти та технологічні схеми виробництва теплоізоляційних плит з застосуванням АМ. За основу прийнята технологічна схема виробництва ДСП. Особливості розробленої технологічної схеми містяться у попередній обробці подрібнених деревних відходів розчином $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, а також у необхідності виготовлення таких форм-пакетів, у яких зусилля пресування зберігалось незмінним протягом всього часу термообробки. Результати випробувань плит показали, що міцнісні характеристики відповідають вимогам ДСТ на плити аналогічного призначення, а показники по водопоглинанню та розбуханню по товщині менше, ніж у ДСП.

По результатам виконаних досліджень розроблені та затверджені "Укрзалізницею" технічні умови ТУ У 01116472.002-96 "Теплоізоляцій-

ний та конструкційно-теплоізоляційний матеріал з застосуванням активного мулу станцій біологічної очистки міських стічних вод". Після проведення санітарно-гігієнічних досліджень дані ТУ узгоджені Міністерством охорони здоров'я України.

У лабораторії ХарДАЗТу були виготовлені дослідні зразки плит та виробів з них. Розроблена технологія виробництва деревно-мулових плит та виробів з них прийнята до впровадження на заводі ЗБК "Дорбудтреста" Південної залізниці та в АТ "Південтрансбуд".

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Електроповерхневі властивості активного мулу (АМ) станцій біологічної очистки міських стічних вод зумовлюють його активну взаємодію з неорганічними та органічними матеріалами, які також володіють електроповерхневими властивостями у водному середовищі. Це створює передумови для використання АМ при створенні будівельних матеріалів, зокрема важких, легких бетонів та теплоізоляційних деревно-мулових плит, з метою вирішення проблеми утилізації АМ.

2. Встановлено вибірковий характер взаємодії клітин АМ з неорганічними в'язучими речовинами (цемент, вапно, гіпс), мінералами цементного клінкеру, а також з подрібненою деревиною (тирса, борошно). При цьому максимальне притягання, що оцінюється ступенем коагуляції дисперсної системи, спостерігається для дисперсних фаз з протилежними поверхневими зарядами (АМ-вапно, АМ- C_3A), що підтверджує гіпотезу про електрогетерогенну взаємодію як головний чинник структуроутворення та міцності матеріалів, що створюються.

3. Експериментально доказано, що АМ не знижує міцність цементного каменя та бетону при його вмісті у воді замішування до 15%. За даними методу ІЧ-спектроскопії зниження міцності при вмісті АМ понад 15% зумовлено зменшенням кількості гідросілікатів кальцію у складі гідратних новоутворень, що зменшує повноту взаємної коагуляції (електрогетерогенної взаємодії) при структуроутворенні цементного каменя. Введення у склад бетону разом з АМ оптимальної кількості вапна відновлює взаємну коагуляцію та приводить до збільшення міцності бетону.

4. Для реалізації електрогетерогенної взаємодії у створених деревно-мулових матеріалах запропоновано перезаряджати поверхню деревного заповнювача (тирси) за допомогою водних розчинів $AlCl_3$. Ефект перезарядки підтверджено вимірюваннями електрокінетичного (ζ -) потенціалу, концентраційного потенціалу та методом ЯМР.

5. Виконано дослідження впливу різних технологічних параметрів на фізико-механічні характеристики експериментальних композицій.

По результатам цих досліджень розроблені ефективні склади бетону та теплоізоляційного керамзитобетону, у яких замість води замішування використовується АМ з вторинних відстійників. При цьому катіони важких металів, що містяться у АМ, зв'язуються поверхнею продуктів гідратації цементу, що підтверджено результатами фізико-хімічних досліджень (ЕПР, атомно-абсорбційний аналіз). Це забезпечує екологічну безпеку бетону, що містить АМ, та дозволяє утилізувати АМ у великих обсягах.

6. Розроблено новий теплоізоляційний матеріал з використанням АМ, технологічні регламенти та технологічні схеми виробництва теплоізоляційних деревно-мулових плит (ДМП). Технологія виробництва ДМП прийнята до впровадження на заводі ЗБК "Дорбудтреста" Південної залізниці та в АТ "Південнотрансбуд" з метою виготовлення щитів для обшивки товарних та пасажирських вагонів.

7. Розроблені, затверджені та узгоджені в Міністерстві охорони здоров'я України Технічні умови 01116472.002-96 на теплоізоляційний та конструкційно-теплоізоляційний матеріал з застосуванням активного мулу станцій біологічної очистки міських стічних вод. По результатах досліджень одержано 4 позитивних рішення про видачу патентів на винахід.

Основні положення та результати роботи розкриті у публікаціях:

1.Плугин А.Н., Павлова Л.В. Расчетный способ определения состава конструкционно-теплоизоляционного керамзитобетона //Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций. Тезисы докладов на международной конференции. Белгород: БТИСМ, 1993.- Ч. 2.- С.87.

2.Плугин А.Н., Павлова Л.В. О механизме взаимодействия биологической составляющей сточных вод с неорганическими строительными материалами и вопросы экологии // Там же.-Ч. 3.-С.64.

3.Плугин А.Н., Павлова Л.В.Использование осадков биологической очистки сточных вод при изготовлении строительных материалов // Там же.-С.65.

4.Павлова Л.В.,Плугин Арк.Н. Коллоидно-химические аспекты утилизации активного ила при изготовлении строительных материалов // Тезисы докладов на научной конференции. Одесса: НПО "ВОТУМ", 1993.- С.135.

5.Павлова Л.В., Плугин Д.А.,Куряча В.А. та і інш. Шляхи підвищення міцності композицій на основі деревини та активного мулу // Тези доповідей 55-ї науково-технічної конференції кафедр Харківського інституту інженерів залізничного транспорту та спеціалістів залізничного транспорту. Харків: ХІІТ, 1993.-С.29.

6. Plugin A.N., Pavlova L.V., Plugin D.A. Building Materials with Biological Solids // The 1-st Hungarian-Ukrainian Conference on Carpathian Euroregion Ecology. Uzhgorod, 1994.-P.15.

7. Плугин А.Н., Павлова Л.В., Пинчук В.В. и др. Модифицирование древесины и активного ила как сырьевых компонентов новых композиционных материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций. Тезисы докладов на международной конференции. Белгород: БГТАСМ, 1995.- С.194-195.

8. Трачевский В.В., Павлова Л.В. Методология применения радиоспектроскопии в определении оптимальных условий создания новых строительных материалов // Развитие технической химии в Украине. Тезисы докладов на международной научно-технической конференции. Харьков, 1995. - С.186.

9. Плугин А.Н., Павлова Л.В., Пинчук В.В. и др. Исследования санитарно-гигиенических характеристик новых строительных материалов на основе отходов производства // Там же.- С.187-188.

10. Свергузова С.В., Денисова Л.В., Балятинская Л.Н., Павлова Л.В. Определение уровня экологически опасного воздействия строительных материалов // Там же.- С.189.

11. Плугин А.Н., Павлова Л.В., Пинчук В.В. Исследование влияния добавки хлорида алюминия на физико-механические свойства древесно-иловых композиционных материалов // Межвузовский сборник научных трудов. Харьков: ХарГАЖД, 1996.-Вып.26.-Т.1.- С.47-53.

12. Способ утилизации активного ила. Патент UA №10290 А, кл.С04В 18/00, дата приоритета 22.07.93 г.

13. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала. Положительное решение от 28.11.96г. о выдаче патента Украины по заявке № 93005501, дата приоритета 13.12.93 г.

14. Способ утилизации активного ила. Положительное решение от 14.02.96г. о выдаче патента Российской Федерации по заявке №94025784, дата приоритета 22.07.93 г.

15. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала. Положительное решение от 25.01.96г. о выдаче патента Российской Федерации по заявке № 94041512, дата приоритета 13.12.93 г.

16. Технология изготовления строительных материалов: Учебное пособие./Плугин А.Н., Сафронов В.С., Павлова Л.В. и др. Под ред. А.Н. Плугина, В.С. Сафронова. Харьков:ХарГАЖТ, 1997.- 97 с.

17. Плугин А.Н., Павлова Л.В., Пинчук В.В. Методические указания к лабораторно-практическим работам по курсу "Физико-химическая механика строительных материалов и конструкций". Харьков: ХарГАЖТ, 1997.-38с.

18. Plugin A.N., Plugin A.A., Kalinin O.A., Pavlova L.V., etc. The electrical active centers role in concrete strength and one destruction // Proc.

of 5th Intern. Conf. "Modern Building Materials, Structures and Techniques". Vilnius:Technika,1997.-V.1.-P.43-48.

АННОТАЦІЯ

Павлова Людмила Викторовна. "Бетоны и теплоизоляционные материалы с использованием активного ила".

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05. Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры, Харьков, 1997.

Работа посвящена исследованию механизмов взаимодействия различных по свойствам составляющих строительных материалов - неорганических, органических и биологических - и разработке на этой основе технологических способов утилизации активного ила станций биологической очистки городских сточных вод. В результате проведенных исследований установлено, что в основе механизма совмещения этих составляющих лежат электрогетерогенные контакты (между противоположно заряженными поверхностями). Этот вывод основывается на полученных данных физико-химических исследований электроповерхностных свойств неорганических вяжущих веществ, органических наполнителей, биологической составляющей активного ила.

Разработаны технологические схемы и определены оптимальные технологические параметры изготовления строительных материалов (тяжелого и легкого бетонов, теплоизоляционных плит), в которых используется активный ил с целью его утилизации.

Ключові слова: бетон, теплоізоляційні матеріали, активний мул, електрогетерогенні контакти, електроповерхневі властивості та явища, міцність, технологія.

ABSTRACT

Pavlova Ludmila Victorivna."Concretes and termoinsulating materials with the use of biological solids".

Thesis for Candidate of science degree on speciality 05.23.05. Kharkov State Technical University of Building and Architecture, Kharkov, 1997.

The thesis deals with study of interaction mechanism between the diverse in properties non-organic, organic and biological components of construction materials. Based on this study, the development of utilization technologies for biological solids of city sewage purification facilities was

made. As a result of the research work, it was discovered that the mechanism of the components interaction is based on electro-heterogeneous contacts (the ones between two oppositely charged surfaces). This conclusion was drawn from the results of physics-chemical analysis of electro-surface properties of non-organic binding materials, organic fillings and biological solids.

The technological schemes were developed and the optimum technological factors were determined for construction materials (heavy and lightweight concretes, termoinsulating boards) production which provides biological solids utilization.

Key words: concrete, termoinsulating materials, biological solids, electro-heterogeneous contacts, electro-surface properties and phenomena, strength, technology.

БЕТОНИ ТА ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
З ВИКОРИСТАННЯМ АОРГАНІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ



Спеціальність: 05.23.05 - будівельні матеріали та вироби

Відомо відомий з науков.
к. т. н. д. в. т. н. Ж. Ж. Ж. Ж.

Надійшло до друку 15.03.87р.
Формат випуску 80x84 1/16. Тираж випуску
Усього друку арк. 12. Обсяг вид. арк. 122.
Замовлення № 1000. Тираж 100. Бюджетний

Друкарня УкрДДП
21000, Харків 31, вул. Свободи, 7.

435719

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

БЕТОНИ ТА ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
З ВИКОРИСТАННЯМ АКТИВНОГО МУЛУ

Спеціальність: 05.23.05 - будівельні матеріали та вироби

Відповідальний за випуск
к.т.н., доц. В.П. Жильцов

Підписано до друку 20.03.97р.
Формат паперу 60x84 1/16. Папір писальний.
Умовн.-друк. арк. 1,0. Обл.-вид. арк. 1,25.
Замовлення № 141. Тираж 100. Безкоштовно.

Друкарня ХарДАЗТу.
310050, Харків-50, пл.Фейєрбаха,7.

435919

AB 37.314

DEPARTMENT

КОНТРАКТ НА ДОБРОТВОРНОСТНО СЪУЧЕСТВО
В РАБОТАТА ПО ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ

ВЪВЕДЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКИТЕ МАТЕРИАЛИ
И ВЪВЕДЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКИТЕ МАТЕРИАЛИ

Съдържание: 02.03.00 - Общи технически материали

К.Т.В. 100/11.000000

Препоръчва се да се използва
Формат номер 60x84 mm. Тези измервания
/матрица/ са в Общ. код. код. 1.35
Измерванията са в Общ. код. код. 1.00

Издание: 10/1997
Код: 100/11.000000

100/11.000000