

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ГРУНТОВІСНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ

Савчук В.Ю., інженер,
Регіональна філія «Південна залізниця» ПАТ «Укрзалізниця»
kalmukova27@ukr.net

Анотація. Стаття присвячена дослідженню відмінностей у мікроструктурі ґрунтовісних матеріалів, які містять глинистий ґрунт, металургійні шлаки та активний мул станцій біологічного очищення міських стічних вод. Використання відходів, як сировинних матеріалів, сприяє покращенню екологічної обстановки навколо великих міст та промислових підприємств, і є актуальною проблемою. Дослідження відмінностей у структурі зразків різного складу здійснювалось шляхом порівняння електронно-мікроскопічних знімків. У результаті досліджень встановлено, що додавання активного мулу сприяє утворенню щільної структури з наявними продуктами новоутворень гідратації шлаків.

Ключові слова: ґрунтовісні матеріали, активний мул, металургійні шлаки, електронна мікроскопія, мікроструктура.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРУНТОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ

Савчук В.Ю., инженер,
Региональный филиал «Южная железная дорога» ПАО «Укрзализныця»
kalmukova27@ukr.net

Аннотация. Статья посвящена исследованию различий в микроструктуре ґрунтосодержащих материалов, содержащих глинистый ґрунт, металлургические шлаки и активный ил станций биологической очистки городских сточных вод. Использование отходов в качестве сырьевых материалов способствует улучшению экологической обстановки вокруг крупных городов и промышленных предприятий и является актуальной проблемой. Исследование различий в структуре образцов различного состава осуществлялось путем сравнения электронно-микроскопических снимков. В результате исследований установлено, что добавление активного ила способствует образованию плотной структуры с наличием продуктов новообразований гидратации шлаков.

Ключевые слова: ґрунтосодержащие материалы, активный ил, металлургические шлаки, электронная микроскопия, микроструктура.

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF THE SOIL-CONTAINING MATERIAL STRUCTURE WITH WASTE USAGE

Savchuk V.Yu., engineer,
Regional branch «Southern railway» of PJSC «Ukrzaliznytsya»
kalmukova27@ukr.net

Abstract. The waste amount decreasing is an actual problem for the modern society. The waste products are accumulated around big cities or enterprises and create a zone of the economic and social discomfort. One of the ways of this problem solution is the waste usage as raw materials for construction. In this article the possible usage of slags and activated sludge of biological

treatment plant of town sewage for the ground stabilization is considered. The samples consist of clay, metallurgical slags and activated sludge. They are studied by the electron microscopy method to define the changes of sample microstructures with activated sludge and without it. The research showed the difference between microstructures. It is shown that the samples with activated sludge are characterized as more dense and strong structure. It is explained that an organic component of activated sludge is an anionic surfactant which is adsorbed on the particle surfaces of slag and clay. Moreover, an inorganic component of activated sludge is represented by oxides which can activate the slags. Mainly, the hydration products of slag were observed on the electron microscopic photos of these samples. The conclusion is made that activated sludge could be an alkaline activator for slags.

Keywords: soil-containing materials, activated sludge, metallurgical slags, electron microscopy, microstructure.

Вступ та постановка проблеми. Розробка безвідходних технологій є важливою сучасною проблемою, яка полягає не тільки в ефективному використанні сировини, але й зведення до мінімуму відходів, які накопичуються навколо промислових підприємств. Наприклад, металургійні шлаки є продуктом технологічних процесів, переробки, а також розпаду сталеплавильних і доменних шлаків. Властивості металургійних шлаків України й досвід використання їх у промислових, дорожніх та інших будівельних об'єктах показав широкий діапазон застосування їх замість природних кам'яних і ґрунтових матеріалів, а також бетонних елементів конструкцій. Шлаки активно реагують з водою з утворенням на поверхні шлакових зерен плівки вторинних мінералів, найважливішими серед яких є гідросилікати кальцію. З формуванням останніх пов'язана притаманна шлакам, переважно доменного виробництва, здатність до самоцементатії (гідравлічна активність шлаків).

Іншим відходом, проблема утилізації якого стоїть досить гостро, є активний мул станцій біологічного очищення міських стічних вод. З розвитком промисловості, зростанням міст і підвищенням ступеня їх благоустрою обсяг стічних вод і, отже, осаду, одержуваного при їх очищенні, з кожним роком зростає. Скупчення великої кількості осадів ускладнює роботу очисних споруд (витрати на обробку осаду складають до 50% загальних витрат очисної станції). Осади стічних вод великих промислових центрів зазвичай забруднені особливо сильно. Накопичуючись після проходження очисних споруд у великій кількості, вони самі по собі створюють велику зону екологічного та соціального дискомфорту. До сих пір переважна частина осадів стічних вод міст, виробничих підприємств і агропромислових комплексів видаляється в шламонакопичувачі, на мулові майданчики, викидається в море, заривається в землю, спалюється в печах, впливаючи на природу і людину. Такий стан багато в чому пояснюється тим, що більшість побудованих водоохоронних об'єктів, вельми дорогих за капітальними вкладеннями і фінансовими експлуатаційними витратами, по суті вирішують лише частину завдання – очищення стічних вод, залишаючи невирішеними питання обробки та використання решти концентрованих осадів. Таким чином, тільки при комплексному підході до вирішення загального завдання можна по справжньому запобігти негативному впливу стічних вод і осадів на навколишнє середовище і перетворити відходи стічних вод у вторинні сировинні ресурси, використання яких має важливе народногосподарське значення.

Композиційні матеріали на основі ґрунтів можуть застосовуватися в усіх галузях будівництва. Найбільш перспективним є їх використання для улаштування основ під дорожні покриття, теплоізолюючих, морозозахисних, капіляронеривних шарів, для укріплення верхніх шарів земляного полотна залізниць, виробничих майданчиків тощо. При цьому, використання ґрунтів, оброблених різними в'язучими, є тільки одним із можливих технічних рішень інженерних задач. Недоліком даних композицій є висока вартість, викликана високою витратою в'язучих – портландцементу, вапна та інших – для забезпечення необхідної міцності матеріалу, а також висока потреба в кондиційних мінеральних ґрунтах. Виходячи з економічних міркувань найбільше застосування в будівництві будуть мати композиційні матеріали на основі ґрунтів, в яких основну частину складають відходи, що мають навіть

слабко виражені в'язучі властивості.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Суміш ґрунту і шлаку використовувалась у роботі [1] для засипки підземних комунікацій. Шлаком замінювали пісок у кількості 0%, 10%, 20%, 30%, 40% і 50% загальної маси суміші. Також додавали зв'язуюче разом із золою-винесення. Було встановлено, що із збільшенням шлаку осадка ґрунту зменшувалась. Однак, міцність на 28 добу твердіння була менше, ніж у контрольних зразків, і тільки на 91 добу міцність досягла необхідної величини. Основна мета досліджень [2] полягала у визначенні можливості стабілізації ґрунтів та осаду стічних вод для отримання недорогого альтернативного матеріалу насипів шляхом додавання шлаків. Шлаки використовувалися, як заміна слабого ґрунту при співвідношеннях 0 %, 25 %, 50 %, 75 % та 100 %, коли осад стічних вод і ґрунт змішувалися зі шлаками окремо. Результати лабораторних випробувань довели, що змішування шлаків з ґрунтом або осадом стічних вод покращує технічні властивості і що шлак може бути потенційно використаний як стабілізатор ґрунту. Дуже цікавою є робота [3], в якій автори вирішували дві проблеми – використати відходи сталевих шлаку та абсорбувати вуглекислий газ. Оскільки поглинання вуглекислого газу здійснювалося мікроорганізмами, автори назвали свій матеріал «мікробний мінералізований шлак». Карбонат кальцію був гелеподібним продуктом завдяки мікробній мінералізації. Через три години мінералізації міцність на стиск шлакової цегли досягала 17,1 МПа, міцність на вигин – до 4,22 МПа.

Широке застосування при закріпленні ґрунтів знаходять шлами різних виробництв. Так, у [4] запропоновано композицію для зміцнення ґрунтів, що містить ґрунт і добавку, яка складається з нафтошлему й негашеного вапна. Твердий нафтошлем має такий склад, мас. %: асфальто-смолисті речовини 5-13, парафіни 18-40, вуглеводи 4-6, механічні домішки 35-60, вода 2-12. Недоліком є низька міцність на стиск у віці 28 діб (3,1 МПа), а також застосування енерговитратного лужного активатора – негашеного вапна. Відома з [5] композиція для влаштування основ дорожніх одеж та споруд, що містить цемент, шлам хімоводоочищення ТЕЦ і, при необхідності, воду для забезпечення необхідної вологості (оптимальної для ущільнення), пісок при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: пісок 57-82, цемент 6-12, шлам хімоводоочищення ТЕЦ (на сухе) 12-30. Композиція також містить полімерно-мінеральну добавку на основі лігніну, що має пластифікуючу дію та сповільнює тужавіння суміші. Недоліком цієї композиції є необхідність використання висококондиційного цементу (12 % для досягнення міцності 6,47 МПа) та використання полімерно-мінеральної добавки, що також збільшує вартість закріплення ґрунту.

Загальноприйнято, що шлаки тверднуть тільки за наявності активатора – лужного компонента. Однак, у літературі описано випадки застосування шлаків і без активізації. Так, згідно [6] композиція для влаштування основ дорожніх одягів містить суглинний ґрунт, шлак, воду при такому співвідношенні компонентів, мас. %: шлак 10-90, ґрунт 90-10, вода (понад). При цьому досягається певна міцність отриманого матеріалу, яка дорівнює 3,44 МПа у віці 28 діб. Це достатня міцність для влаштування основ автомобільних та залізничних доріг відповідних категорій. При додаванні у такі композиції для укріплення зв'язних ґрунтів вапна, наприклад [7], досягається міцність 4,2 МПа на 90 добу твердіння. На наш погляд, сповільнене набирання міцності має свої переваги при повторному застосуванні вибитого із котловану або траншеї ґрунту замість привозного кондиційного. При цьому може бути здійснено попереднє змішування ґрунту зі шлаком, а потім зворотна засипка у котлован або траншею, де відбудеться твердіння композиції без руйнування конденсаційно-кристалізаційних зв'язків, які встигли би виникнути за наявності лужного активатора.

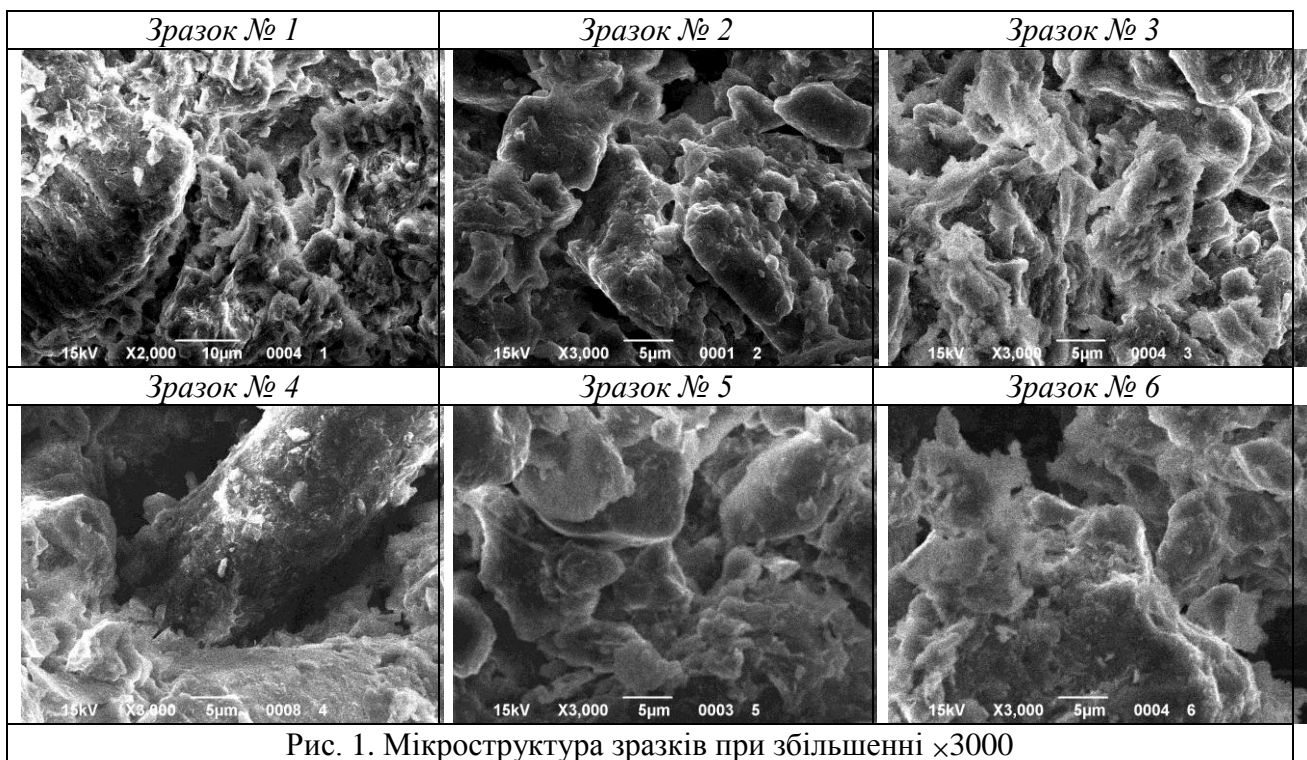
Активний мул біологічних очисних споруд стічних вод містить три складові: біологічну (мікроорганізми, найпростіші, водорості, гриби); органічну (нуклеїнові та амінокислоти, білки, полісахариди, гумусові кислоти та ін.); неорганічну (гідроксиди, фосфати, карбонати, силікати і т.д.), кожна з яких здатна зв'язувати іони металів доменного шлаку і глинистих ґрунтів. Білки є амфотерними поверхнево-активними речовинами (ПАР) за рахунок здатності функціональних груп $-COOH$, $-NH_3OH$ в залежності від рН по різному дисоціювати і утворювати за низьких рН органічний катіон ($R-COOH \rightarrow R-CO^+ + OH^-$; $R-NH_3OH \rightarrow R-NH_3^+ + OH^-$), а за високих рН –

аніон ($R-COOH \rightarrow R-COO^- + H^+$; $R-NH_3OH \rightarrow R-NH_3O^- + H^+$). У присутності шлаку (основного), з якого в результаті гідратації виділяється вапно, білки та, відповідно, активний мул набувають властивості аніонного ПАР і здатності адсорбуватись на позитивно заряджених поверхнях часток вапна, карбонатних складових ґрунту. Це дозволяє застосувати активний мул як іоногенну поверхнево-активну речовину з метою підвищення міцності ґрунтових матеріалів.

Мета та завдання. Метою дослідження є підтвердження описаного вище механізму утворення щільної та міцної структури на основі отриманих електронних знімків зразків композиційних матеріалів. Це зумовлює такі задачі дослідження: співставити структуру вихідних матеріалів та кінцевих сумішей; виявити та проаналізувати зміни, які відбуваються в мікроструктурі відповідних зразків; знайти ознаки лужної активації шлаків при додаванні активного мулу.

Результати досліджень. Зразки для досліджень готували шляхом перемішування глинистого ґрунту з активним мулом у пропорційному відношенні за масою 1:1. Оптимальність такого співвідношення було встановлено попередніми дослідженнями [8]. У підготовлену таким чином суміш додавали кислий або основний шлак у співвідношенні за масою 1:1. Із суміші глини, води, активного мулу та шлаків були виготовлені зразки, які після витримання в нормальних умовах протягом 7 діб були досліджені методом електронної мікроскопії. Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого мікроскопа JEOL JSM-840 (Японія) з рентгенолокальним аналізатором. Досліджували відколи зразків при різних збільшеннях.

Аналізувалася структура зразків вихідної глини (рис. 1, зразок № 1), суміші глини і кислого (рис. 1, зразок № 2) або основного (рис. 1, зразок № 3) шлаку, суміші глини і активного мулу (рис. 1, зразок № 4), суміші глини + активний мул + шлак кислий (рис. 1, зразок № 5), суміші глини + активний мул + шлак основний (рис. 1, зразок № 6), активного мулу (рис. 1, зразок № 7), шлаку кислого (рис. 1, зразок № 8), шлаку основного (рис. 1, зразок № 9).



Як свідчать результати досліджень, спостерігаються відмінності в структурі вихідних та кінцевих матеріалів. На знімках зразків глини (№ 1) та активного мулу (№ 4) видна шарувата структура з відстанню між шарами 2-5 мкм, чого не спостерігається на зразках композиційних матеріалів (№ 5 та № 6). В останньому випадку структура на знімках більш щільна та рівномірна. Крім того, видно відмінності у зразках глини із шлаками з додаванням

активного мулу (№ 5 та № 6) та без нього (№ 2 та № 3). Основна відмінність полягає у тому, що зразки без додавання активного мулу мають чітко окреслені контури частинок темного (зразок № 3) або більш світлого кольору (зразок № 4). Зразки з додаванням активного мулу (№ 5 та 6) мають нечіткі розпливчасті краї внаслідок того, що вони вкриті продуктами гідратації шлаків як своєрідним нальотом. Отже, додавання активного мулу сприяє утворенню щільної структури з наявними продуктами новоутворень гідратації шлаків, що підтверджує гіпотезу, що активний мул може бути активатором твердіння як основного, так і кислого шлаку. Підтвердженням цього також є співставлення інфрачервоних спектрів описаних зразків, яке було виконано в [9].

Висновки та перспективи подальших досліджень. Активний мул за певних умов (дисоціації карбоксильних груп і аміногруп білків з утворенням гідроксильних іонів) може бути лужним активатором твердіння шлаку. З часом міцність матеріалу збільшується, що є типовим для всіх шлаковмісних матеріалів. Вказані процеси і реакції перетворюють ґрунт, у результаті чого виникає ґрунтовий матеріал з новими будівельними властивостями.

Література

1. A study of the engineering properties of CLSM with a new type of slag / Her-Yung Wang, Kuo-Wei Chen // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 102. – Part 1. – P. 422-427. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.198>.
2. Kaya, Z. Effect of slag on stabilization of sewage sludge and organic soil / Zulkuf Kaya // Geomechanics and Engineering. – 2016. – Vol. 10. – Iss. 5. – P. 689-707. Available from: <http://dx.doi.org/10.12989/gae.2016.10.5.689>.
3. The properties and mechanism of microbial mineralized steel slag bricks / Kai Wang, Chunxiang Qian, Ruixing Wang // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 113. – P. 815-823. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.122>.
4. Пат. 2493316 Рос. Федерация: МПК E01C 7/36. Композиция для укрепления грунтов. Авторы: Хабибуллина И.Н. (RU), Бешенов М.Е. (RU). Патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» КазГАСУ (RU). – Оpubл. 20.09.2013.
5. Пат. 2520118 Рос. Федерация: МПК: E01C 3/04, E02D 3/12, C09K 17/10. Композиция для устройства оснований дорожных одежд и других сооружений. Авторы: Митрофанов Н.Г. (RU), Панов И.В. (RU), Румянцев Д.А. (RU), Шабанова Т.Н. (RU), Зенкин И.Н. (RU). Патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет» ТюмГАСУ (RU). – Оpubл. 20.06.2014.
6. Пат. 102551 Україна: МПК E01C 21/00, E01C 7/00. Композиція для улаштування основ дорожніх одягів на основі укріплених суглинних ґрунтів. Заявка № u201502893. Винахідник та патентовласник: Черноголь Віталій Богданович (UA). – Оpubл. 10.11.2015, Бюл.№ 21.
7. Пат. 58654 Україна: МПК E01C 3/00, E02D 3/00, E01C 21/00, E01C 23/00. Композиція для укріплення зв'язних ґрунтів. Заявка № u201009294. Винахідники: Кожушко Валерій Петрович (UA), Грано Наталія Миколаївна (UA). Патентовласник: Сумський Національний аграрний університет (UA). – Оpubл. 26.04.2011, Бюл.№ 8.
8. Трикоз Л.В. Дослідження деформаційних характеристик ґрунтового матеріалу з використанням відходів // Л.В. Трикоз, В.Ю. Савчук // Наука та прогрес транспорту: Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту ім. Акад. А.В.Лазаряна. Науковий журнал, 2017. – № 2 (68). – С. 166-172.
9. Трикоз Л.В. Дослідження взаємодій компонентів глиновмісних матеріалів методом інфрачервоної спектроскопії / Л.В. Трикоз, О.С. Борзяк, В.Ю. Савчук // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Харків: УкрДУЗТ, 2017. – Вип.171. – С. 44-52.

Стаття надійшла 11.04.2018