

УДК 661.2

**ВЛИЯНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ
В ПРОПИТОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ
ОТХОДОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ**

Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Стрганов В.Ф., Махиянова Л.Р., Ахметова А.Ю.
*ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»,
Казань, e-mail: info@kgasu.ru*

В настоящее время наиболее остро стоит проблема сбора и утилизации отходов производства. Большой практический интерес представляет исследование возможностей массового использования золошлаковых отходов теплоэнергетики при изготовлении теплоизоляционных силикатных материалов. Однако они имеют низкие прочностные и водостойкие свойства. Решить вопрос повышения прочностных и эксплуатационных свойств можно использованием пропиточной технологии. Исследовано влияние активирующих добавок хлоридов металлов при утилизации отходов теплоэнергетики методом пропитки силикатных бетонов в серном расплаве. Показано, что использование модифицирующих добавок хлорида титана, алюминия, цинка и железа, улучшающих реологические свойства серного расплава, существенно повышает прочностные, водостойкие и теплоизоляционные свойства получаемых материалов, что позволяет расширить область применения разработанных материалов и использовать их в качестве теплоизоляции в наружных стенах.

Ключевые слова: композиционные материалы, сера, золошлаковые отходы ТЭЦ, хлорид металла, теплоизоляционные материалы

**INFLUENCE OF ACTIVATING METAL CHLORIDE ADDITIVES
IN IMPREGNATING TECHNOLOGY OF HEAT POWER WASTES RECYCLING**

Akhmetova R.T., Medvedeva G.A., Stroganov V.F., Makhyanova L.R., Akhmetova A.Y.
Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, e-mail: info@kgasu.ru

Nowadays the collecting and recycling of production is the biggest problem. Research of opportunities of mass use the heat power wastes at production of heat-insulating silicate materials represents great practical interest. However they have low strength and waterproof properties. It is possible to solve an issue of increase of strength and operational properties using impregnating technology. The influence of adjuvants additives of metal chlorides in technology of utilization of heat waste by concrete silicate insulating in the sulfur melt is investigated. It is shown that the use of modifiers chloride titanium, aluminum, zinc and iron improve the rheological properties of molten sulfur, significantly increases the strength, water-resistant and heat-insulating properties of the resulting materials, which allows you to expand the scope of the developed materials and us them as a heat insulation in exterior walls.

Keywords: composite materials, sulfur, ash and slag wastes, metal chloride, heatproof materials

В настоящее время наиболее остро стоит проблема сбора и утилизации отходов производства. В России ежегодно образуется около 12,11 млн т серных отходов нефтегазового комплекса при обессеривании нефти и газов. В процессе сжигания твердого топлива на тепловых электростанциях образуется огромное количество золошлаковых отходов [1, 2]. Они занимают значительные территории (около 200 тыс. га), являются источником загрязнения воздушного и водного бассейнов и увеличивают минерализацию грунтовых вод. Количество золошлаковых отходов от типовой ТЭЦ составляет порядка 1,6–1,7 млн т в год. Если учесть, что около 70% всей электроэнергии в стране вырабатывается при сжигании твердого топлива, а количество ТЭЦ в стране увеличивается, то рост золошлаковых отходов будет продолжаться и, следовательно, возрастет их отрицательное воздействие на экологию. Масштабы переработки твердых отходов угольных теплоэлектростанций на

сегодня крайне низки, и утилизация золошлаковых отходов (ЗШО) становится уже не столько вопросом экономии материальных ресурсов, сколько актуальной проблемой безопасности населения страны.

Большой практический интерес представляет исследование возможностей массового использования золошлаковых смесей в качестве заполнителей и наполнителей в бетоны различного назначения [3–5]. Это обусловлено как зерновым и химическим составом, так и физико-механическими характеристиками отходов ТЭЦ. Получаемый бетон имеет пористую структуру и может использоваться как теплоизоляционный материал. Однако он имеет низкие прочностные и водостойкие свойства. Решить вопрос повышения прочностных и эксплуатационных свойств можно использованием пропиточной технологии.

Известно, что обработка пористых строительных изделий пропиточными уплотняющими составами позволяет повысить

прочность и плотность материала и тем самым продлить срок службы конструкций. Сера как материал для пропитки, обладает рядом положительных свойств: относительно низкой температурой плавления 112,8–130 °С, низкой вязкостью расплава ($6,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с), после его кристаллизации достаточной механической прочностью, гидрофобностью, высокой водо- и химстойкостью [6]. Расплав серы способен глубоко проникать в поры различного диаметра, в том числе капилляры, и в процессе кристаллизации, при последующем охлаждении, прочно соединяться с матрицей. При этом образуется конструкционный материал с взаимопроникающей структурой. Движущей силой процесса пропитки является работа адгезии. Скорость пропитки увеличивается с ростом поверхностного натяжения и снижением вязкости жидкости, что наблюдается и в реальных системах. Поскольку с повышением температуры вязкость снижается более интенсивно, чем поверхностное натяжение, нагрев жидкости интенсифицирует ее миграцию в капиллярно-пористое тело. При этом жидкость должна хорошо смачивать поверхность твердого тела, в противном случае пропитка не происходит. Отсюда следует, что наиболее эффективны для пропитки хорошо смачивающие цементный камень жидкости с высоким поверхностным натяжением и низкой вязкостью.

Использование модификатора, улучшающего реологические свойства серного расплава, позволит добиться глубокого проникновения серы в материал. К таким веществам можно отнести хлорид титана [6], который, являясь электрофильным агентом, способствует разрушению связей в серной молекуле, «разбивает» ее на короткие радикалы и влияет, таким образом, на вязкость серного расплава.

Основной целью данного исследования является разработка метода утилизации техногенных золошлаковых и серных отходов при получении силикатных теплоизоляционных материалов с применением модификатора хлорида титана для улучшения реологических свойств серы.

Расплав серы вблизи температуры плавления – подвижная желтая жидкость, содержит циклические молекулы S_n и, в значительной степени, S_n , где $n = 6, 7, 9, 10$; вязкость 0,011 Па·с (120 °С), поверхностное натяжение 60,83 мН/м (120 °С). При нагревании выше 120 °С циклические молекулы превращаются в полимерные цепи S_n , процесс протекает заметно при ~ 160 °С, этой же температуре отвечает максимум (159,6 °С); вязкость резко увеличивается от

$6,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с (155 °С) до 93,3 Па·с (187 °С); поверхностное натяжение 56,67 мН/м (150 °С). При 187 °С расплав темно-коричневого цвета, практически нетекуч. При нагревании выше 187 °С цепи разрываются, укорачиваются, жидкость вновь становится подвижной. Таким образом, вязкость серного расплава зависит от длины серных цепочек. Чем больше атомов серы в цепи, тем больше вязкость серного расплава.

При введении модификатора тетрахлорида титана ($TiCl_4$) понижается энергия связи в серном цикле, ослабляется и разрывается связь между атомами серы, в результате чего образуются короткоцепные радикалы, обеспечивающие низкую вязкость и высокую проникающую способность серного расплава.

Исследования показали, что серный расплав в присутствии $TiCl_4$ способствует понижению вязкости серного расплава в температурном интервале от 120 до 160 °С. Выше 160 °С вязкость серного расплава начинает незначительно увеличиваться. Это подтверждает наше предположение, что $TiCl_4$ способствует формированию в серном расплаве более коротких (S_4 и S_6) радикалов, обеспечивающих более низкую вязкость по сравнению с чистым серным расплавом, в котором радикалы представлены главным образом S_8 .

Образцы цементного бетона, с различным содержанием ЗШО в составе смеси (33, 66, 100% масс.), были пропитаны в серном расплаве с содержанием 1 и 5% модификатора тетрахлорида титана ($TiCl_4$). Оптимальным временем пропитки было выбрано время 60 мин, температурой пропитки – 130–150 °С.

Результаты испытания по определению прочности на сжатие (рис. 1) показывают, что прочность образца цементного бетона с высоким содержанием ЗШО уменьшилась в 3 раза по сравнению с образцом чистого цементного бетона, что обусловлено увеличением пористости материала. По сравнению с исходными образцами цементного бетона прочность пропитанных в серном расплаве повысилась. Водопоглощение образцов, пропитанных в модифицированном серном расплаве, уменьшилось в 2,5 раза по сравнению с непропитанными образцами и составило 2%, что соответствует требованиям ГОСТ. Эти результаты можно объяснить тем, что сера проникла в поры образцов, заполнив пустоты, и создала защитный слой, тем самым в несколько раз увеличив водостойкие свойства бетона, а также образцов, модифицированных золошлаковыми отходами. Плотность образцов также уменьшается с увеличением количества ЗШО в составе образцов.

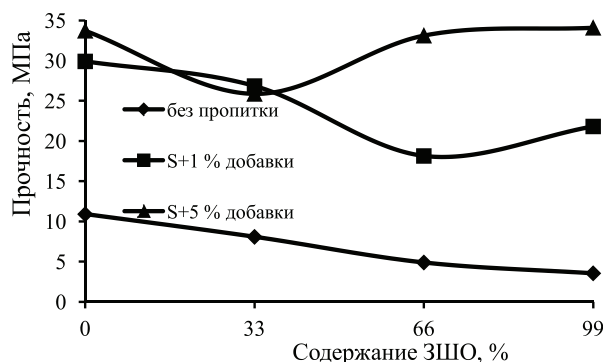


Рис. 1. Прочность при сжатии образцов бетона при различных условиях пропитки и процентном содержании ЗШО

Испытания на теплофизические свойства (рис. 2) показали незначительное уменьшение теплопроводности образцов с повышением в них доли золошлаковых отходов с 0,3493 до 0,1152 Вт/м²С – для образцов цементного бетона и с 0,155 до 0,1392 Вт/м²С

для образцов, пропитанных серным расплавом. При исследовании структуры образцов цементных бетонов, пропитанных в модифицированном серном расплаве, выявлено, что пропитка прошла не по всему объему, а лишь поверхностно на глубину 400–500 мкм.

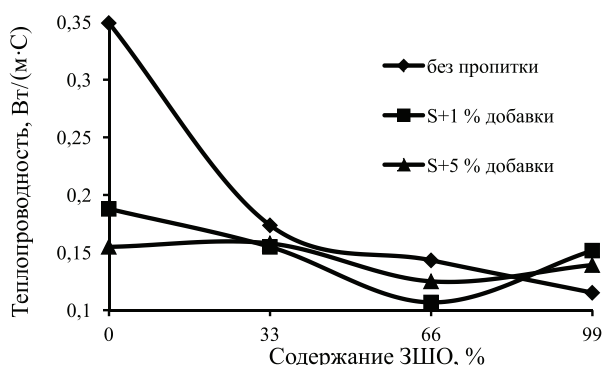


Рис. 2. Зависимость теплопроводности образцов бетона от процентного содержания ЗШО

Это обусловлено, по всей видимости, тем, что при добавлении модификатора в расплав происходит процесс быстрого гидролиза тетраоксида титана с образованием $Ti(OH)Cl_3$, $Ti(OH)_2Cl_2$, $Ti(OH)_4$, титанил хлорида или метатитановой кислоты. Продукты гидролиза, откладываясь на поверхности образцов, затрудняют процесс проникновения атомов серы в структуру цементного камня. Рентгенофазовый анализ поверхностного слоя образца показал, что он состоит в основном из кристаллических фаз – ромбической серы, гипса $CaSO_4$, сульфида кальция CaS , силикатов и алюминатов кальция Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_6$, Ca_3AlFeO_2 , этрингита $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$.

Нами проводились исследования влияния хлоридов на вязкость серного расплава и возможности их применения в пропиточных технологиях теплоизоляционных ма-

териалов. Сравнительная оценка от влияния различных модификаторов на вязкость серного расплава представлена на рис. 3. Из рисунка видно, что введение $FeCl_3$ практически не уменьшает вязкость серного расплава. Напротив, в низкотемпературной области 135–145^oС вязкость расплава несколько повышается. В высокотемпературной области полимеризация начинается при более низкой температуре (154–155^oС). Таким образом, можно говорить, что $FeCl_3$ инициирует полимеризацию серных радикалов [7]. Такой модифицированный $FeCl_3$ серный расплав проникает в структуру бетона лишь на 0,5 мм и не обеспечивает материал требуемыми прочностными и эксплуатационными свойствами (таблица).

$TiCl_4$ по эксплуатационным свойствам (таблица) занимает промежуточное положение среди всех модификаторов. Наилучшими пропитывающими свойствами при ис-

пользовании $TiCl_4$, будет обладать расплав с температурой $140^\circ C$. Вязкость при этой температуре наименьшая (рис. 3). Наиболее эффективным для повышения пропитыва-

ющей способности серного расплава является применение $AlCl_3$ и $ZnCl_2$, которые обеспечивают низкую вязкость серного расплава от $130-170^\circ C$ [8, 9].

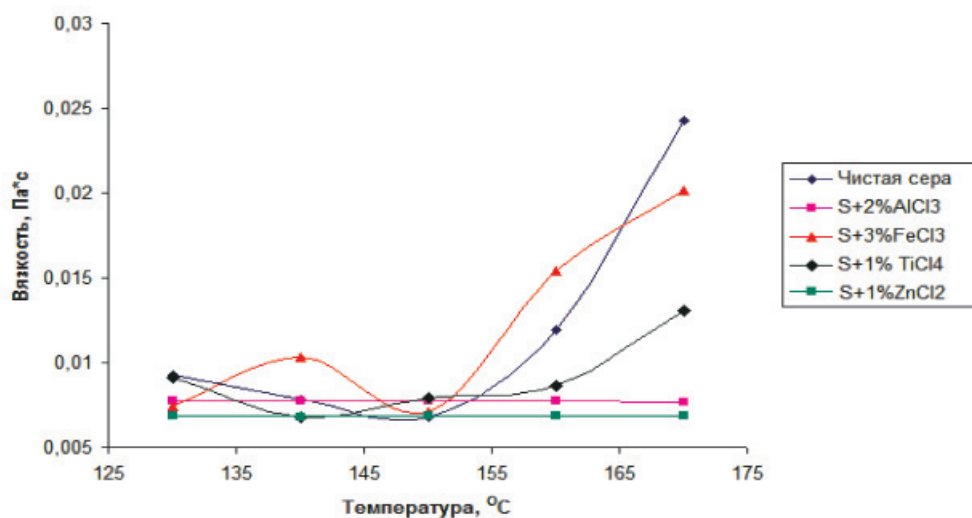


Рис. 3. Зависимость вязкости расплава серы с различными модифицирующими добавками от температуры

Поэтому материалы, получаемые с использованием данных модификаторов, имеют наилучшие значения по прочности и эксплуатационным свойствам, результаты которых приведены в таблице.

Сравнительная характеристика прочностных и эксплуатационных свойств оптимальных образцов цементного бетона, содержащих ЗШО и пропитанных в модифицированном серном расплаве

Модификатор, масс. %	Состав образца	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Водопоглощение, %	Теплопроводность, Вт/м·°C
FeCl ₃ 3 %	2	2,098	24,6	6,4	0,199
	3	1,934	22,1	4,8	0,172
TiCl ₄ 1 %	2	1,892	26,85	6,55	0,155
	3	1,800	18,15	4,44	0,1068
ZnCl ₂ 1 %	2	2,128	32,5	1,403	0,196
	3	2,024	33,5	0,984	0,148
AlCl ₃ 2 %	2	2,100	34,2	1,512	0,160
	3	1,821	33,3	0,853	0,139
Без пропитки	3	1,492	7,2	4,123	0,151

Таким образом, пропитка образцов в модифицированном хлоридом титана серном расплаве существенно улучшает физико-механические свойства бетонных образцов с ЗШО при сохранении теплофизических свойств, что позволяет расширить область применения бетонов.

Список литературы

1. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачева А.И. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16–18.

2. Путилин Е.И., Цветков В.С. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС. – М.: Изд-во Союздории, 2003. – 60 с.

3. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов. – М.: Стройиздат, 1989. – 342 с.

4. Ананьев В.М., Левченко В.Н. Использование золы уноса в качестве добавки при производстве тяжелого бетона // Строительные материалы – 2006. – № 11. – С. 32–33.

5. Иванов И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.

6. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Хащринов А.И. Повышение водостойких свойств композиционных материалов пропиткой в модифицированном серном расплаве // Вест-

ник Казанского технологического университета. – 2011. – № 17. – С. 102–106.

7. Бараева Л.Р., Ахметова Р.Т. Исследование влияния добавки хлорида железа на свойства полисульфидных композиций, // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 10. – С. 76–80.

8. Туктарова Г.И., Юсупова А.А., Ахметова Р.Т. Технология сульфидов в присутствии активатора хлорида // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Том 15. – № 20. – С. 47–50.

9. Сабахова Г.И., Юсупова А.А., Бараева Л.Р. Механизм раскрытия молекул серы в присутствии и отсутствии хлорида цинка // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 10. – С. 48–51.

10. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Пятко Ю.Н., Сафин И.Ш. Использование отходов теплоэнергетики в производстве теплоизоляционных материалов, пропитанных расплавом серы // Известия КГАСУ. – 2014. – № 2 (28). – С. 310–315.

11. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Пятко Ю.Н., Ахметова А.Ю., Ефимова В.А. Пропиточная технология теплоизоляционных материалов с применением активатора хлорида цинка // Вестник Казанского технологического университета, Казань. – 2014 г. – Т. 17. – № 5 – С. 47–50.

References

1. Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalacheva A.I. Primenenie zol i zoloshlakovykh othodov v stroitel'stve // Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal. 2011. no. 4. pp. 16–18.

2. Putilin E.I., Tsvetkov V.S. Obzornaja informacija otechestvennogo i zarubezhnogo opyta primeneniya othodov ot szhiganiya tverdogo topliva na TES. M.: Sojuzdornii, 2003. 60 p.

3. Gorlov Ju.P. Tehnologija teploizoljacionnykh materialov. M.: Strojizdat, 1989. 342 p.

4. Anan'ev V.M., Levchenko V.N. Ispol'zovanie zoly-unosa v kachestve dobavki pri proizvodstve tjazhelogo betona // Stroitel'nye materialy 2006. no. 11. pp. 32–33.

5. Ivanov I.A. Legkie betony s primeneniem zol jelektrostantsij. M.: Strojizdat, 1986. 136 p.

6. Jusupova A.A., Ahmetova R.T., Hacrinov A.I. Povyshenie vodostojkikh svojstv kompozicionnykh materialov proptitkoj v modifitsirovannom sernom rasplave // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2011. no. 17. pp. 102–106.

7. Baraeva L.R., Ahmetova R.T. Issledovanie vlijanija dobavki hlorida zheleza na svojstva polisul'fidnykh kompozicij // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2013. no. 10. pp. 76–80.

8. Tuktarova G.I. Jusupova A.A., Ahmetova R.T. Tehnologija sul'fidov v prisutstvii aktivatora hlorida // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2012. Tom 15. no. 20. pp. 47–50.

9. Sabahova G.I., Jusupova A.A., Baraeva L.R. Mehanizm raskrytija molekul sery v prisutstvii i otsutstvii hlorida cinka // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2013. no. 10. pp. 48–51.

10. Medvedeva G.A., Ahmetova R.T., Pjatko Ju.N., Safin I.Sh. Ispol'zovanie othodov teploenergetiki v proizvodstve teploizoljacionnykh materialov, propitannykh rasplavom sery // Izvestija KGASU. 2014. no. 2 (28). pp. 310–315.

11. Medvedeva G.A., Ahmetova R.T., Pjatko Ju.N., Ahmetova A.Ju., Efimova V.A. Propitochnaja tehnologija teploizoljacionnykh materialov s primeneniem aktivatora hlorida cinka // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, Kazan'. 2014 g. T. 17. no. 5 pp. 47–50.

Рецензенты:

Ахметов Т.Г., д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и материалов, Казанский национальный исследовательский университет, г. Казань;

Сагадеев Е.В., д.х.н., профессор кафедры химии и инженерной экологии в строительстве, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань.

Работа поступила в редакцию 17.10.2014.