

УДК 661.2

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ СЕРНЫХ БЕТОНОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Строганов В.Ф.

*ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»,
Казань, e-mail: info@kgasu.ru*

Разработаны серные бетоны на основе отходов производства хлорида бария с высокими физико-механическими свойствами. Отходы, содержащие значительное количество силикатов, сульфатов и карбонатов кальция и бария, таким образом, способствуют формированию плотной однородной структуры, обеспечивающей высокие прочностные свойства. Показано, что использование модифицирующей электрофильной добавки хлорида алюминия улучшает реологические свойства серного расплава, существенно понижая его вязкость. Введение модификатора хлорида алюминия в композицию приводит к лучшей смачиваемости серным расплавом минерального наполнителя, его равномерное распределение в серной матрице, что существенно повышает прочностные и водостойкие свойства получаемых материалов. Разработанные материалы могут использоваться в качестве плиток, полов, тротуарных и бордюрных камней в производстве агрессивных материалов и в теплоэнергетике.

Ключевые слова: композиционные материалы, сера, барийсодержащие отходы, хлорид алюминия, серные бетоны

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES OF SULFUR CONCRETE FROM INDUSTRIAL WASTE

Akhmetova R.T., Medvedeva G.A., Stroganov V.F.

Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, e-mail: info@kgasu.ru

A sulfur concrete on the basis of production wastes of barium chloride with high physical and mechanical properties is developed. Wastes, containing a large amount of silicates, carbonates and sulphates of calcium and barium, thus contributing to the formation of dense homogeneous structure providing high strength properties. It is shown that the use of modifying additives electrophilic aluminum chloride enhances the sulfur melt rheological properties significantly lowering its viscosity. Introduction modifier aluminum chloride in the composition results in better wettability sulphurous molten mineral filler in uniform distribution sulfuric matrix that substantially increases strength and water-resistant properties of the resulting materials. The materials developed can be used as tiles, flooring, paving and curbs in the production of corrosive materials and in power.

Keywords: composite materials, sulfur, barium containing wastes, aluminum chloride, sulfur concretes

Экологическая и экономическая целесообразность и необходимость повторного и многократного использования природных ресурсов путем вовлечения части отходов производства и потребления в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья доказана многолетней практикой во многих странах мира [6].

В регионах с развитым промышленным потенциалом ежегодно образуется огромное количество промышленных отходов, которые весьма негативно отражаются на состоянии окружающей среды. Промышленность строительных материалов является наиболее перспективной отраслью по переработке техногенных отходов и сопутных продуктов производств, что обусловлено многотоннажностью выпускаемой строительной продукции, близостью химического состава материалов. Существует много способов повышения долговечности и защиты от агрессивного воздействия строительных конструкций, например создание более плотной структуры стро-

ительного материала [4, 7]. Одним из направлений по повышению долговечности, коррозионной и химической стойкости, а также увеличению межремонтного периода эксплуатации конструкций является разработка эффективных композиционных материалов, способных противостоять агрессивному воздействию среды. Исследования последних лет показали, что для получения химически стойкого и сравнительно недорогого композиционного материала в качестве связующего может быть использована техническая сера [5], являющаяся одним из важных и крупнотоннажных видов химического сырья.

Расширению применения серных бетонов в строительстве способствует их высокая химическая, атмосферо- и морозостойкость, низкие водопоглощение, тепло- и электропроводность, повышенные прочностные характеристики, возможность повторного использования и применение в качестве исходного сырья серосодержащих вторичных отходов [2]. Это во многом

способствует решению экологической проблемы утилизации отходов промышленности, с одной стороны, и значительно удешевляет процесс получения стойких и долговечных материалов с другой.

Для улучшения механических и эксплуатационных свойств в серное вяжущее вводят различные добавки – модификаторы [3]. Активирующее действие электрофильных и нуклеофильных реагентов заключается в понижении энергии связи (на 60–100 кДж/моль) в серном цикле, ослаблении и разрыве связей между атомами серы, в результате чего образуются реакционноспособные радикалы, способные быстро вступать в химическое взаимодействие с другими компонентами. В случае использования модификатора хлорида алюминия ($AlCl_3$) процесс взаимодействия серы с кремнеземсодержащими компонентами проходит безактивационно. Показано, что образующиеся материалы являются устойчивыми соединениями [1].

Основной целью данного исследования является выяснение возможности применения отходов производства хлорида бария в технологии серного бетона с применением модификатора хлорида алюминия для улучшения реологических свойств серы.

В работе использовались следующие материалы:

– сера – отход Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода. По химическому составу эти отходы содержат 99,9% серы, т.е. практически представляют собой товарный продукт;

– отход производства хлорида бария химзавода им. Л.Я. Карпова (г. Менделеевск) следующего химического состава, масс. %:

Компонент	Масс. %	Компонент	Масс. %
H_2O	14,9	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,58
$CaCl_2$	1,86	BaS	0,1
$BaSO_4$	13,1	CaS	14,7
$BaCO_3$	0,48	CaO	14,7
C	10,5	Al_2O_3	1,3
Fe_2O_3	1,7	SiO_2	20,5

– строительный песок (ГОСТ 8736-93. Песок для строительных работ);

– хлорид алюминия (ГОСТ 3759-75).

Образцы готовились следующим образом: взятая в определенном количестве сера плавилась при температуре 145°C. К ней добавлялся модификатор – хлорид алюминия в количестве 1% массового содержания

серы, и смесь доводилась до однородной жидкой структуры.

Предварительно измельченные и высушенные песок и отход производства хлорида бария в заданном соотношении засыпались в расплавленную серу. Смесь тщательно перемешивалась в течение 30 минут при температуре 145°C. Полученную композицию заливали в нагретые формы. Образцы твердели в естественных условиях. После извлечения они направлялись на испытания.

Основным технологическим параметром в производстве серных бетонов является вязкость серного расплава, поскольку именно она определяет такое технологическое свойство, как способность смачивания частиц минерального наполнителя и образования однородной массы. Было изучено влияние $AlCl_3$ на вязкость расплава. При добавлении в него 1%-ного модификатора хлорида алюминия вязкость понижается, что свидетельствует о существовании короткоцепных радикалов и отсутствии полимеризации даже при более высоких температурах и остается минимальной в широком диапазоне температур.

Известно, что в композиционных строительных материалах значительную площадь контакта со связующим имеют наполнители благодаря их большой удельной поверхности. Первой стадией взаимодействия вяжущего и минерального наполнителя является смачивание вяжущим поверхностей минеральных материалов. Поэтому при получении серных бетонов основное структурообразование происходит на стадии перемешивания расплавленной серы с наполнителем. При этом на поверхности минерального наполнителя в процессе остывания серы формируются более однородные кристаллы, размеры которых значительно меньше, чем в объеме свободной серы без наполнителя. При оптимальной степени наполнения практически вся сера переходит в более однородное мелкокристаллическое состояние. Уменьшение кристаллов серы обуславливает не только увеличение прочности серного вяжущего, формирование оптимальной толщины пленки вокруг зерен наполнителя, но и образование более интенсивных связей вяжущего с поверхностью наполнителя. Первостепенным структурообразующим фактором является содержание наполнителя, введение которого приводит к изменению прочности серных бетонов (рис. 2). В результате было выбрано оптимальное соотношение вяжущее: минеральный наполнитель (сера:песок). Как видно из рис. 2, наибольшей прочностью (27 МПа) обладает образец с соотношением «сера:песок» равным 2:3. Данное

соотношение обладает также наибольшей плотностью ($2,25 \text{ г/см}^3$) и низким водопоглощением ($1,7\%$). Дальнейшие испытания проводились при этом соотношении серного вяжущего и минерального наполнителя.

Однако эти композиции имеют недостаток: пониженную прочность, повышенное водопоглощение. Можно было полагать, что при введении модификатора за счет сшивки серных колец и улучшения поверх-

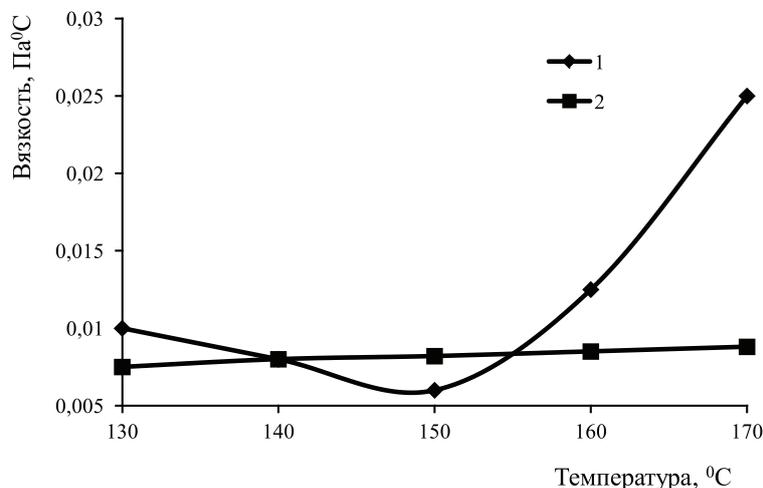


Рис. 1. Вязкость чистого серного расплава (1) и с добавкой $AlCl_3$ (2)

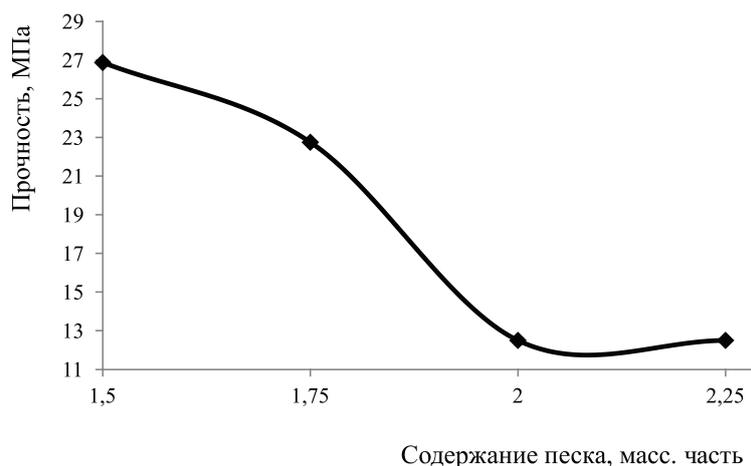


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии серного бетона от количества песка в составе образца

Рост прочности с увеличением степени наполнения можно объяснить равномерным распределением песка и образованием им прочной каркасной структуры. При оптимальном количестве наполнителя песчинки наполнителя не дают разрастаться микротрещинам, образующимся при нагружении образца. Ухудшение водостойких свойств и прочностных характеристик композиций при превышении оптимальной степени наполнения можно связать с недостатком вяжущего и, вследствие этого, неполным смачиванием и обволакиванием зерен минерального наполнителя, что приводит к образованию пустот и полостей.

ностных факторов на границе сера: наполнитель удастся в какой-то мере устранить эти недостатки.

Далее было исследовано влияние количества вводимого отхода производства хлорида бария на свойства серных бетонов в присутствии и отсутствии модификатора $AlCl_3$.

Как видно из рис. 3, максимальной прочностью обладают образцы, содержащие 30% отходов производства хлорида бария, модифицированные 1% $AlCl_3$. Прочность таких образцов составляет 33 МПа, то есть увеличивается на 20% по сравнению с немодифицированным образцом.

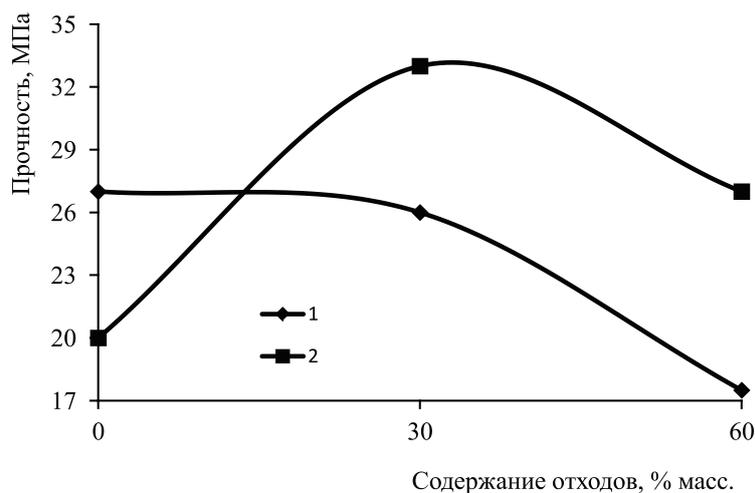


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии серного бетона при различном содержании отходов производства хлорида бария в образце: без добавления модификатора (1) и модифицированных 1% $AlCl_3$ (2)

Как известно, стойкость строительных материалов в агрессивных средах определяется качеством их структуры, которая зависит от рецептурных и технологических факторов. При прочих равных условиях эффективность применения материала определяется показателем плотности: средняя плотность позволяет качественно оценить влияние рецептурно-технологических факторов на структуру материала. В общем случае порообразование значительно снижает физико-механические и эксплуатационные свойства материала. Поэтому определение рецептурных факторов, оказывающих решающее влияние на пористость строительных материалов, в том числе и материалов

на основе серы, является важной научной и технической задачей.

Анализ экспериментальных данных показывает (рис. 4), что введение 1% $AlCl_3$ и 30% отходов производства хлорида бария приводит к увеличению средней плотности. Но, несмотря на то, что без добавления модификатора $AlCl_3$ и количества отходов 60% плотность больше, прочность такого образца невысокая.

Из рис. 5 видно, что введение 1% $AlCl_3$ и 30% отходов производства хлорида бария приводит к снижению величины водопоглощения серного бетона. Водопоглощение этих образцов не превышает 2%, что соответствует требованиям ГОСТа.

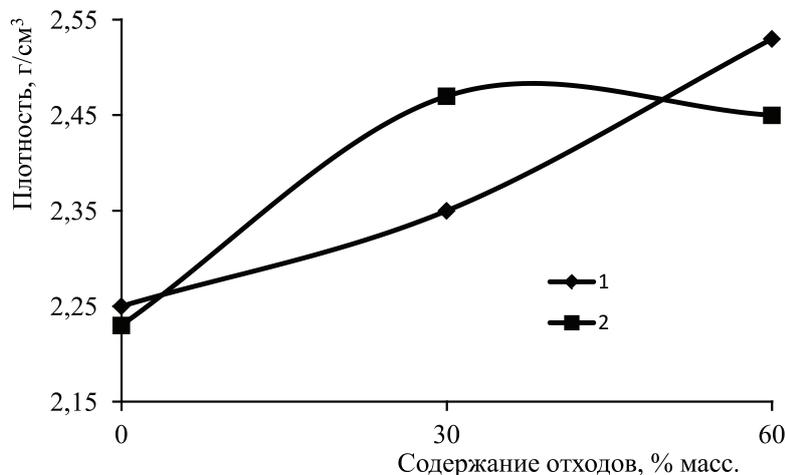


Рис. 4. Зависимость плотности серного бетона при различном содержании отходов производства хлорида бария в образце: без добавления модификатора (1) и модифицированных 1% $AlCl_3$ (2)

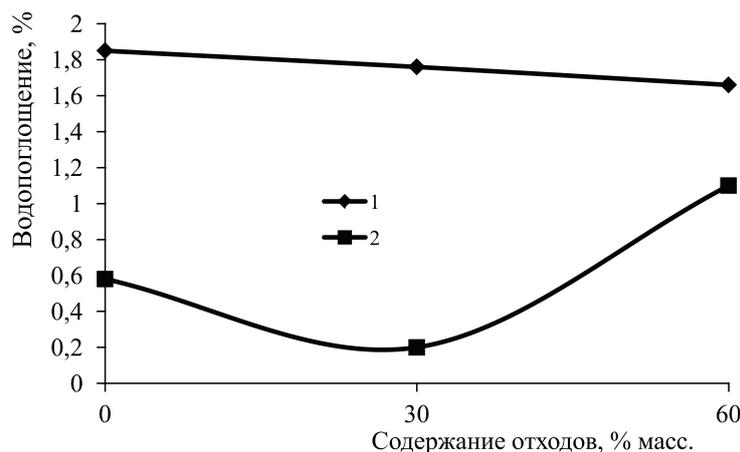


Рис. 5. Водопоглощение серного бетона при различном содержании отходов производства хлорида бария в образце: без добавления модификатора (1) и модифицированных 1% $AlCl_3$ (2)

Отсюда следует, что максимальной прочностью обладают образцы, содержащие 30% отходов производства хлорида бария, модифицированные 1% $AlCl_3$. Модифицированный образец того же состава имеет более высокую плотность и низкое водопоглощение. В связи с этим оптимальным следует считать образец, содержащий 1 часть серы и по 0,75 части песка и отхода производства хлорида бария, модифицированного 1% $AlCl_3$.

Закключение

Таким образом, установлено, что в присутствии $AlCl_3$ происходит понижение вязкости серного расплава в широком температурном интервале. Выяснено, что при добавлении модификатора происходит заметное улучшение структуры образцов серного бетона за счет большего обволакивания частиц наполнителя серным связующим, что в свою очередь проявляется значительным повышением ряда показателей материала. Понижение вязкости серного расплава, облегчение перемешиваемости компонентов и, как следствие, сокращение энергозатрат, а также использование дешевых и доступных техногенных отходов позволяют в полной мере отнести предлагаемую технологию к разряду ресурсосберегающих.

Материалы рекомендуются для использования в дорожном строительстве, химической промышленности и в теплоэнергетике.

Список литературы

1. Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Юсупова А.А., Хацринов А.И., Лыгина Т.З., Ахметова А.Ю. // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11/10. – С. 2125–2129.
2. Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Строганов В.Ф., Махиянова Л.Р., Ахметова А.Ю. // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11/4 – С. 739–743.

3. Бараева Л.Р., Ахметова Р.Т., Сабахова Г.И., Юсупова А.А., Хацринов А.И., Ахметова А.Ю. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16, № 10. – С. 71–74.

4. Лемешев В.Г., Петров С.В. // *Известия Вузов. Строительство*. 2002, – № 5. – С. 46–49.

5. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Пятко Ю.Н., Сафин И.Ш. // *Известия КГАСУ*. – 2014. – № 2 (28). – С. 310–315.

6. Шишелова Т.И., Самусева М.Н. // *Успехи современного естествознания*. – 2007. – № 11. – С. 77–80.

7. Юсупова А.А., Бараева Л.Р., Сабахова Г.И., Ахметов Т.Г., Первушин В.А., Ахметова А.Ю. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16, № 10. – С. 84–87.

References

1. Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Yusupova A.A., Hatsrinov A.I., Lygina T.Z., Akhmetova A.Yu. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2014, no. 11, pp. 2125–2129

2. Akhmetova R.T., Medvedeva G.A., Stroganov V.F., Makhyanova L.R., Akhmetova A.Yu. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2014, no. 11, pp. 739–743.

3. Baraeva L.R., Akhmetova R.T., Sabakhova G.I., Yusupova A.A., Hatsrinov A.I., Akhmetova A.Yu. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, no10, pp. 71–74.

4. Lemeshev V.G., Petrov S.V. *Izvestiya Vuzov. Stroitelstvo*, 2002, no5, pp. 46–49.

5. Medvedeva G.A., Akhmetova R.T., Pyatko Yu.N., Saфин I.Sh. *Izvestiya KGASU*, 2014, no. 2, pp. 310–315.

6. Shishelova T.I., Samuseva M.N. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2007, no. 11, pp. 77–80.

7. Yusupova A.A., Baraeva L.R., Sabakhova G.I., Akhmetov T.G., Pervushin V.A., Akhmetova A.Yu. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, no. 10, pp. 84–87.

Рецензенты:

Корнилов А.В., д.т.н., начальник технологического отдела, ФГУП ЦНИИгеолнефтеруд, г. Казань;

Сагадеев Е.В., д.х.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», г. Казань.