

Г. А. Медведева, Р. Т. Ахметова, Ю. Н. Пятко,
А. Ю. Ахметова, В. А. Ефимова

ПРОПИТОЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВАТОРА ХЛОРИДА ЦИНКА

Ключевые слова: композиционные материалы, сера, золошлаковые отходы ТЭЦ, хлорид цинка.

Разработаны и исследованы технологии пропитки в серном расплаве композиционных материалов из крупнотоннажных отходов теплоэнергетики. Оптимизированы составы материалов. Показано, что использование модифицирующей добавки хлорида цинка, улучшает реологические свойства серного расплава, существенно повышает прочностные, водостойкие и теплоизоляционные свойства получаемых материалов. Изучен состав и структура получаемых покрытий.

Keywords: composition materials, sulfur melt, ash and slag wastes.

The technologies of composite materials from heat energy waste is developed. Optimized material compositions. It is shown that the use of modifying additives of zinc chloride improve the rheological properties of molten sulfur, significantly increases the strength, water-resistant and insulating properties of the materials. The composition and structure of the obtained coatings are investigated.

В настоящее время в Российской Федерации накоплено огромное количество промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду и охватывающих большие пространства. Масштабы переработки твердых отходов угольных теплоэлектростанций на сегодня крайне низки, что вызывает скопление огромных количеств золошлаковых отходов (ЗШО) в отвалах, требующих изъятия из оборота значительных площадей. Вместе с тем ЗШО по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Использование их в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве – один из стратегических путей решения экологической проблемы в зоне работы ТЭС. Шлаки и золы имеют хорошую перспективу для широкого их использования с целью ресурсосбережения, то есть решения экономических проблем, связанных с сохранением природных ресурсов цветных, редких металлов и других материалов [1].

Использование золошлаковых отходов активно внедряется в производство строительных материалов с низкой теплопроводностью. Однако структура материалов, модифицированных ЗШО, высокопористая, чем обусловлены низкие водостойкие и прочностные свойства [2]. Эти недостатки можно устранить, сформировав на поверхности изоляционный слой из гидрофобного и прочного материала. Известна технология пропитки пористых материалов различными пропитывающими составами, для повышения их прочностных и водостойких свойств [3]. В последнее время как у нас в стране, так и за рубежом значительное внимание исследователей уделяется способу уплотнения порового пространства бетона путем его пропиткой мономерами или олигомерами с последующей их полимеризацией в поровой структуре бетона [4-7]. В результате пропитки получают бетонополимеры с высокими прочностными характеристиками, плотностью, морозостойкостью и повышенной стойкостью к некоторым агрессивным средам [8, 9, 10, 11]. Однако высокая стоимость мономеров, их дефицитность и

сложная технология получения бетонополимеров сдерживают их практическое применение. Кроме того, мономеры и олигомеры обладают рядом недостатков. Олигомеры имеют сравнительно высокую вязкость, а мономеры повышенную токсичность и летучесть, что связано с возможностью образования взрывоопасных смесей. Поэтому разработка новых, более дешевых и недефицитных пропиточных композиций является важной и актуальной задачей.

В статье [12] показано, что пропитка силикатных бетонов в серном расплаве образует водостойкое покрытие материалов. Пропитка серой значительно повышает прочность бетона. Путем пропитки в серном расплаве можно повысить прочностные и водостойкие свойства бетонов, керамики и древесины. Сера менее дефицитна и значительно дешевле мономеров, используемых для пропитки бетонов. Её стоимость составляет всего 62 руб/т. Бетоны, пропитанные серой, по своим физико-механическим свойствам незначительно уступают бетонополимерам. Кроме того, с технологической точки зрения, процесс кристаллизации серы значительно проще и доступнее, чем полимеризация мономеров в поровом пространстве бетонов.

Однако в литературе отсутствуют сведения по пропитке в серном расплаве цементных бетонов, модифицированных золошлаковыми отходами. Такая поверхностная обработка, на наш взгляд, позволила бы существенно повысить водостойкие и прочностные свойства модифицированных силикатных бетонов и, тем самым, расширить области утилизации золошлаковых отходов теплоэнергетики и серных отходов нефтеперерабатывающего комплекса.

В работе использовались следующие материалы:

- цемент, класс прочности 42,5 Н (ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия);
- сера – отход Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода. По химическому составу эти

отходы содержат 99,9% серы, т.е. практически представляют собой товарный продукт;

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

– золошлаковые отходы ТЭЦ-2 г. Казани следующего состава (масс.%):

SiO_2 – 47,7-52,2;

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ – 21,24-25,28;

$\text{CaO} + \text{MgO}$ – 4,3;

Fe_2O_3 – 5,2-5,9;

R_2O – 1,84-19,03;

SO_3 – 0,2.

– цинкхлористый (ZnCl_2)(ГОСТ 7345-78).

В исследованиях использовались композиции, которые готовились путем перемешивания исходных компонентов (цемент: песок: ЗШО) в заданных соотношениях. Затем полученные смеси заливали в формы размером 2x2x6 см. Было установлено, что оптимальное соотношение в композициях –цемент:наполнитель (песок и ЗШО) составляет 1:3. Далее полученные композиции сушили в сушильном шкафу в течение часа при температуре 100°C и потом пропитывали в серном расплаве при температуре 140°C.

Для получения максимального положительного эффекта и для повышения прочностных и водостойких свойств необходимо получить более глубокий защитный серный слой. Известно, что пропитывающие свойства серного расплава зависят от его вязкости. Отмечалось [9], что при нагревании серы до 159°C расплав имеет наименьшую вязкость, обусловленную раскрытием молекулы серы и образованием восьмиатомных серных радикалов. При дальнейшем повышении температуры начинается полимеризация и образуется полимерная сера с числом атомов серы в цепи до миллиона. При этом повышается вязкость расплава, который не сможет проникать в бетон. При введении модификатора хлорида цинка вязкость серного расплава уменьшается в большом температурном интервале, вследствие этого повышается пропитывающая способность расплава.

Нами было исследовано влияние добавки ZnCl_2 на вязкость серного расплава. Установлено, что введение 1% ZnCl_2 существенно снижает вязкость расплава, что повышает его пропитывающую способность, вследствие чего на поверхности бетона образуется более плотный защитный слой. Это говорит о том, что образуются короткоцепные радикалы и отсутствует полимеризация даже при более высоких температурах.

Полученные образцы исследовались на физико-механические испытания.

Графики зависимости предела прочности при сжатии образцов без пропитки, пропитанных серой и образцов пропитанных серой, модифицированных хлоридом цинка представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, прочность образцов существенно возросла по сравнению с прочностью образцов без пропитки. Т.е. прочность образцов, пропитанных в модифицированном 1% ZnCl_2 серном расплаве, в 10 раз выше, чем не пропитанных и

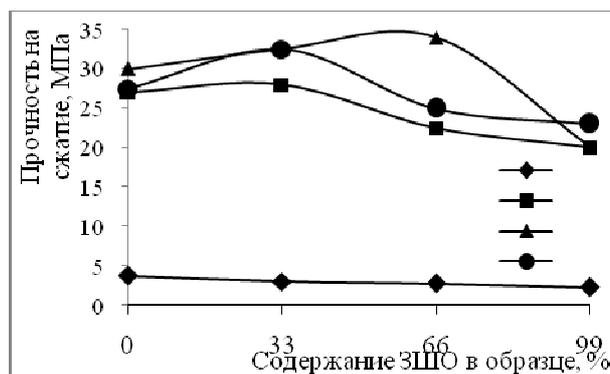


Рис. 1 - Зависимость прочности образцов от процентного содержания ЗШО: 1-без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой; 3 – образцы пропитанные в $\text{S} + \text{ZnCl}_2$ – 1%; 4 - образцы пропитанные в $\text{S} + \text{ZnCl}_2$ – 5%

на 50% выше, чем у пропитанных в не модифицированном серном расплаве. Эти результаты можно объяснить тем, что сера проникла в поры образцов, заполнив пустоты, и создала защитный слой, тем самым в несколько раз увеличив прочностные свойства бетонных образцов, а также образцов, модифицированных золошлаковыми отходами. Прочностная характеристика образцов второго и третьего состава, с содержанием в них ЗШО 33% и 66% соответственно, имеет наиболее высокие показатели (рис. 1). Это можно обосновать тем, что данные образцы имеют достаточную, для проникновения серного расплава, пористую структуру. Особенно хорошо увеличение прочности заметно на кривой, где в расплав серы добавлен 1% ZnCl_2 , что лишь подтверждает, что в результате введения модификатора, увеличилась проницаемость расплава в поры, поэтому образовалась очень плотная и прочная структура образца.

Из рис. 2 видно, что водопоглощение образцов бетона на золошлаковом наполнителе, пропитанных в расплаве серы, понизилось до 2%. Установлено, что высокие водостойкие свойства пропитанных образцов обусловлены содержанием гидрофильной серы в приповерхностном слое.

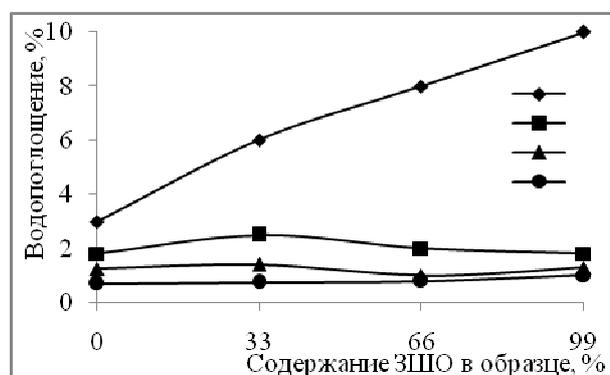


Рис. 2 - Зависимость водопоглощения образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой; 3 – образцы, пропитанные в $\text{S} + \text{ZnCl}_2$ – 1%; 4 - образцы пропитанные в $\text{S} + \text{ZnCl}_2$ – 5%

Было установлено (рис. 3) что плотность образцов уменьшается пропорционально увеличению содержания ЗШО в составе композиций, это обусловлено образованием в них крупных пор, из-за чего и уменьшается плотность, и, как следствие, прочность образцов без пропитки, что обуславливает необходимость пропитки данного материала в серном расплаве. На графике можно наблюдать, что плотность образцов, пропитанных в серном расплаве, гораздо выше, чем не пропитанных. Так же можно заметить, что плотность образцов пропитанных серным расплавом, с введением модификатора $ZnCl_2$, немного выше, чем у образцов пропитанных серным расплавом без добавки, что свидетельствует о наилучшем заполнении пор образцов серным расплавом и как следствие образование наиболее прочной и водостойкой структуры образца.

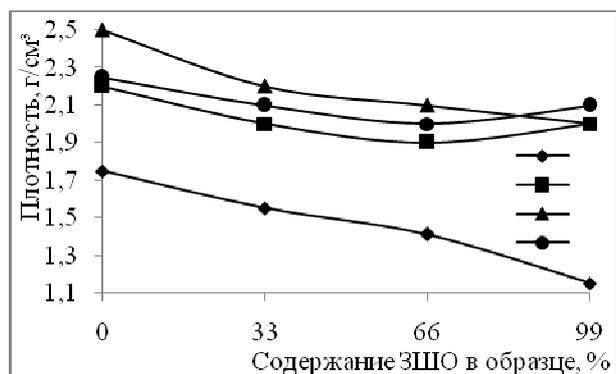


Рис. 3 - Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 1%; 4 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 5 %

В результате проведенных экспериментов, нами было установлено, что в изучаемом материале, с увеличением содержания в нем золошлаковых отходов теплоэнергетики, снижается плотность и формируется высокопористая структура. Это должно привести к изменению теплопроводных свойств материала. Как известно, пористая структура, обусловленная наличием большого количества воздушных пузырьков, обеспечивает материалам низкие теплопроводные свойства [12]. Поэтому мы измерили теплопроводность образцов исходных цементных композиций и композиций, пропитанных в серном расплаве.

Как видно из графика (рис. 4), для не пропитанных образцов, значения теплопроводности несколько ниже, чем для пропитанных. Причем, с повышением доли золошлаковых отходов теплопроводность бетона последовательно понижается. Однако, после пропитки, эта зависимость претерпевает некоторые изменения и не является линейной. Указанное отклонение может быть результатом изменения структуры образцов и глубины пропитки в серном расплаве. Очевидно, что в значении теплопроводных свойств вносят вклад два фактора - пористость образцов и глубина получаемого пропиточного слоя. Повышение пористости, с одной стороны, понижает теплопроводность образцов и повышает

возможность получения большей глубины пропиточного слоя. С другой стороны, серное покрытие влияет на теплопроводность цементного бетона. В результате одновременного воздействия этих факторов, суммарная теплопроводность образцов изменяется через минимум в точке, отвечающей составу «цемент:ЗШО:песок» = 1:2:1. По всей видимости, именно в образцах такого состава формируются поры размера, оптимального для максимальной пропитки в серном расплаве. На это указывают также значения прочности, плотности и водопоглощения пропитанных образцов.

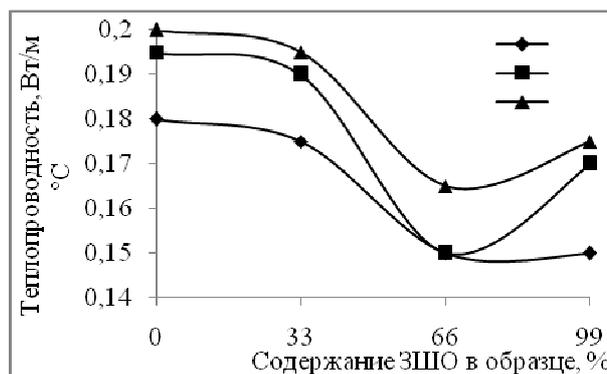


Рис. 4 - Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 1%; 2 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 5 %; 3 - образцы без пропитки серой

Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что поверхностное покрытие состоит, главным образом, из кристаллических фаз ромбической серы, сульфата и сульфида кальция, силикатов и алюминатов кальция, этрингита $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$.

Таким образом, при введении модификатора хлорида цинка, уменьшается вязкость серного расплава, происходит повышение пропитывающей способности расплава в более широком температурном интервале, а на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой. Высокую прочность и низкое водопоглощение материала, можно объяснить структурой полученных композиций. Благодаря большому содержанию ЗШО, в структуре сформировались крупные открытые поры, что обеспечило высокую степень пропитки его расплавом серы. Сера при твердении образвала с бетоном прочную водостойкую структуру. Тем же объясняется и низкая теплопроводность образцов данного состава.

Данные композиции могут использоваться в качестве теплоизоляции в наружных стенах, для изготовления дорожных и тротуарных плит, бордюрных камней, виноградных стоек, лотков, труб, туннелей, секций опреснительных установок, элементов морских причалов, каркаса градирен, блоков сенажных башен и многих других конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по прочности и водостойкости.

Литература

1. Волженский А.В. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов / А.В. Волженский, И.А. Иванов, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 216 с.
2. Ананьев В.М., Левченко В.Н. Использование золы-уноса в качестве добавки при производстве тяжелого бетона. Известия ВУЗов. Строительные материалы. – 2006. – № 11. – С. 32-33.
3. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности. – М.: Феникс, 2007. – 120 с.
4. Кузнецов Н.М. Работа слоистых композиционных конструкций при действии агрессивных сред: автореф. дис. канд. техн. наук / Н.М. Кузнецов. – М., 1986. – 17 с.
5. Волгушев А.Н. Серный бетон и его применение в строительстве / А.Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1995. – №7. – С. 25.
6. Селяев В. П. Структурные напряжения в полимербетонах / В. П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев. // Применение полимерных материалов в гидротехническом строительстве. – 1980. – №12. – С. 125 – 129.
7. Ерофеев В.Т. Полиэфирные полимербетоны каркасной структуры: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / В.Т. Ерофеев. – Харьков, 1983. – 23 с.
8. Селяев В.П. Основы теории расчета композиционных конструкций с учетом действия агрессивных сред: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук / В.П. Селяев. – М., 1984. – 36 с.
9. Патуроев В.В. Полимербетоны / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
10. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. / Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.
11. Волгушев А.Н. Серное вяжущее и композиции на его основе / А.Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1997. – №5. – С. 51-53.
12. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Первушин В.А., Хацринов А.И. Повышение водостойких свойств композиционных материалов пропиткой в модифицированном серном расплаве // Вестник Казанского технологического университета, 2011, № 17. – С. 102-106.

© **Г. А. Медведева** – канд. техн. наук, доц. каф. теплоэнергетики КГАСУ, medvedevaga79@mail.ru; **Р. Т. Ахметова** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, rachel13@list.ru; **Ю. Н. Пятко** – асп. той же кафедры; **А. Ю. Ахметова** – студ. той же кафедры; **В. А. Ефимова** – ст. препод. каф. химии и экологии в строительстве КГАСУ.