

Г. А. Медведева, Р. Т. Ахметова, В. Ф. Строганов,
Ю. Н. Пятко, В. А. Ефимова, А. Ю. Ахметова, Л. Р. Диргамова

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ И НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОПИТЫВАЮЩИХ СВОЙСТВ СЕРНОГО РАСПЛАВА В ТЕХНОЛОГИИ ВОДОСТОЙКИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: композиционные материалы, серный расплав, золошлаковые отходы ТЭЦ, хлорид алюминия, силикат натрия.

Рассмотрена возможность использования электрофильных и нуклеофильных модификаторов при изготовлении теплоизоляционных материалов высокими водостойкими свойствами, полученными пропиткой в серном расплаве из техногенных отходов нефтегазовой отрасли и теплоэнергетики. Показано, что использование модифицирующих добавок хлорида алюминия или силиката натрия улучшает реологические свойства пропиточного расплава, а также существенно повышает прочность, водо- и теплоизоляционные свойства получаемых материалов, что расширяет область применения предлагаемых материалов, например, для теплоизоляции наружных стен.

Keywords: composition materials, sulfur melt, ash and slag wastes, aluminum chloride, sodium silicate.

The possibility of using electrophilic and nucleophilic modifiers in the manufacture of heat-insulating materials reconstituted by soaking in the sulfur melt tonnage of waste oil, gas and engineering. It has been shown that the use of modifying additives of aluminum chloride or sodium silicate improves the melt rheological properties of the impregnation, and also substantially improves the strength, water- and heat-insulating properties of the resulting materials, which expands the scope of the developed materials, such as thermal insulation in the outer walls.

За годы реформ и структурной перестройки промышленности в России почти на треть снизилось использование золошлаковых отходов (ЗШО), и в настоящее время не превышает 5%, что составляет 0,5 млн. т. на 1 млн. кВт мощности ТЭЦ в год [1]. Содержание золошлаковых отвалов, в которых скопились миллионы тонн золы ТЭЦ, требует значительных затрат.

Очевидно, что только строительная индустрия, как одна из самых материалоемких отраслей, способна их утилизировать, решая тем самым не только техническую задачу, но и устраняя экологическую и экономическую проблемы некоторых регионов России. Эффективным направлением использования ЗШО является применение их в технологии силикатных теплоизоляционных материалов [2]. Однако, высокопористая структура получаемых материалов не обеспечивает высокие водостойкие и прочностные свойства. Эти недостатки можно устранить, сформировав на поверхности изоляционный слой из гидрофобного и прочного материала, например, серы.

Сера нефтегазового комплекса занимает значительную долю в объеме промышленных отходов. Ежегодно в России образуется около 6 млн. т серы. На нужды химической, бумажной, резиновой промышленности, а также в сельском хозяйстве перерабатывается около 3 млн. т. Таким образом, перепроизводство серы в России составляет 3 млн. т. В связи с этим, разработка технологий утилизации серы становится актуальной. Высокая прочность, водостойкость, гидрофобность и устойчивость к агрессивным средам делает серу великолепным материалом для получения водостойких композиционных материалов [3-4].

Известны технологии получения водостойких покрытий путем пропитки в серном расплаве [5-

6]. Пропитка серой значительно повышает прочность бетона. Прочность на сжатие, для пропитанного высокопрочного бетона, в три раза превышает прочность непропитанного бетона. Модуль упругости возрастает вдвое. Так же пропитанный серой бетон проявляет большую химическую стойкость к воздействию таких агрессивных сред, как растворы кислот и солей. Однако неизвестно применение серных покрытий при изготовлении теплоизоляционных материалов на основе ЗШО, хотя имеются сведения о применении в качестве модификаторов серных расплавов электрофильных и нуклеофильных модификаторов. Последние способны существенно повысить пропитывающие свойства серного расплава.

Поэтому целью настоящей работы явилось исследование возможности применения электрофильных и нуклеофильных модификаторов в технологии теплоизоляционных материалов на основе зол ТЭЦ с покрытием, полученным пропиткой в модифицированном серном расплаве.

В работе использовались следующие материалы:

- цемент, класс прочности 42,5 Н (ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия);

сера - отход Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода, содержание серы 99,9% ;

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

золошлаковые отходы ТЭЦ-2 г.Казани следующего химического 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.

- алюминия хлорид AlCl_3 (ТУ 6-01-2-88) - бесцветные дымящие на воздухе кристаллы с моноклинной решеткой; температура возгонки 1800°C ; давление $0,228\text{ МПа}$, плотность $2,44\text{ г/см}^3$;
- силикат натрия - стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078-81).

Образцы композиций готовили путем смешения исходных компонентов (цемент: песок: ЗШО) в заданных соотношениях и заливкой в формы размером $2 \times 2 \times 6\text{ см}$. Оптимальным по прочности явилось соотношение цемент:наполнитель (песок и ЗШО), равное 1:3.

После распалубки форм полученные изделия сушили в сушильном шкафу в течение часа при температуре 1000°C и затем осуществляли пропитку в серном расплаве при температуре 1400°C .

Очевидно, что для повышения прочностных и водостойких свойств необходимо получить более глубокий защитный серный слой. Пропитывающие свойства серного расплава зависят от его вязкости. Термическое поведение серного расплава известно. Так, при нагревании серы до 1590°C расплав имеет наименьшую вязкость, обусловленную раскрыванием молекулы серы и образованием восьмиатомных серных радикалов. Дальнейшее повышение температуры инициирует полимеризацию и образование полимерной серы с числом атомов серы в цепи до миллиона. Вязкость резко повышается и такой расплав теряет свои пропитывающие свойства.

При введении модификатора хлорида алюминия или жидкого стекла вязкость серного расплава несколько понижается в широком температурном интервале, что свидетельствует о существовании короткоцепных радикалов и отсутствии полимеризации даже при высоких температурах. Значит, происходит повышение пропитывающей способности расплава в широком температурном интервале, а на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой.

Результаты испытаний полученных материалов на физико-механические показатели представлены на рисунках.

На рисунке 1 представлены зависимости предела прочности при сжатии исходных образцов без пропитки, пропитанных серой и образцов пропитанных серой, модифицированных хлоридом алюминия или силикатом натрия. По сравнению с исходными образцами из силикатного бетона прочность пропитанных в серном расплаве образцов повысилась. Так, образцы бетона, наполненного песком, имеет прочность при сжатии $32,5\text{ МПа}$, то есть после пропитки прочность повысилась в 9 раз. Значения прочности при сжатии образцов цемент: ЗШО после пропитки также стали выше (Rсж повысилась в 4 раза).

Введение в расплав модифицирующей добавки хлорида алюминия или силиката натрия (жидкого стекла) положительно сказывается на прочностных свойствах конечных материалов. Прочность образцов, содержащих золошлаковые отходы, увеличивается и принимает максимальное значение при содержании ЗШО 66% (рис. 1). По всей видимости, при этом количестве ЗШО в структуре образца формируются поры таких размеров, при которых модифицированный серный расплав может свободно проникать в бетон. За счет этого образуется беспористая плотная структура и механические свойства изделия повышаются.

мируются поры таких размеров, при которых модифицированный серный расплав может свободно проникать в бетон. За счет этого образуется беспористая плотная структура и механические свойства изделия повышаются.

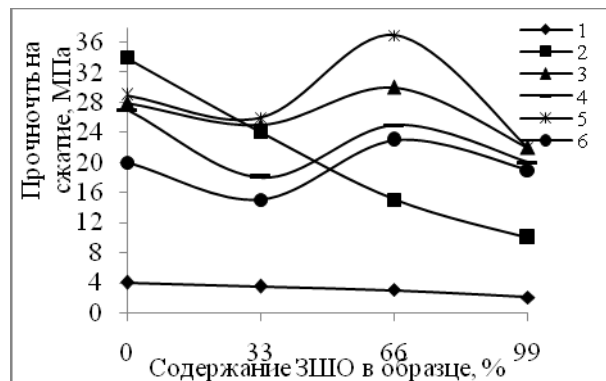


Рис. 1 - Зависимость прочности образцов от содержания ЗШО в образцах: 1 – без пропитки серой; 2 – пропитанных чистой серой; 3 – образцы пропитанные в серном расплаве с содержанием 1% Na_2SiO_3 ; 4 – то же самое, 3% Na_2SiO_3 ; 5 – образцы пропитанные в серном расплаве, содержащем 1% AlCl_3 ; 6 – то же самое, 5% AlCl_3

На рисунке 2 представлены зависимости водопоглощения исходных образцов без пропитки, пропитанных серой и образцов пропитанных серой, модифицированных хлоридом алюминия или силикатом натрия.

Можно наблюдать, что при введении модифицирующей добавки - хлорида алюминия или силиката натрия, водостойкие свойства строительных композиционных материалов повышаются. Водопоглощение образцов бетона на золошлаковом наполнителе, пропитанных в расплаве серы, понизилось до 12%. А водопоглощение образцов пропитанных в модифицированном расплаве серы приближается к нулю.

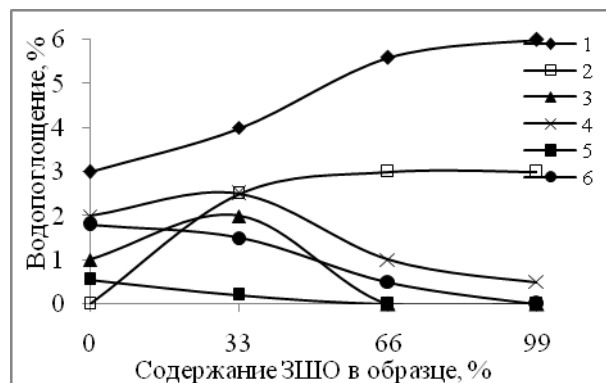


Рис. 2 - Зависимость водопоглощения образцов от процентного содержания ЗШО в образцах: 1 – без пропитки серой; 2 – пропитанных чистой серой; 3 – образцы пропитанные в серном расплаве с содержанием 1% Na_2SiO_3 ; 4 – то же самое, 3% Na_2SiO_3 ; 5 – образцы пропитанные в серном расплаве, содержащем 1% AlCl_3 ; 6 – то же самое, 5% AlCl_3

Плотность силикатного бетона, модифицированного золошлаковыми отходами, после пропитки также повышается (рис. 3). Если плотность исходных образцов составляет 1,1-1,7 г/см³, пропитанных в серном расплаве 1,8-2,2 г/см³, то в модифицированном серном расплаве 2-2,6 г/см³.

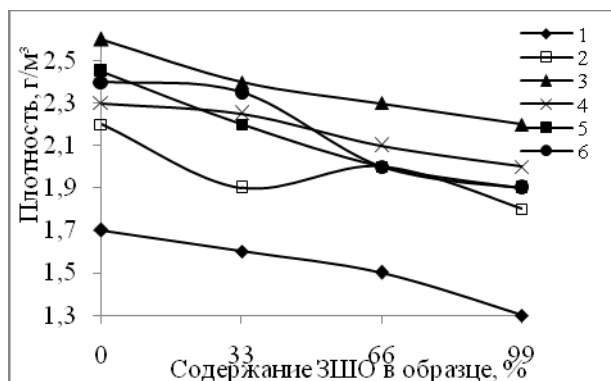


Рис. 2 - Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО в образцах: 1 - без пропитки серой; 2 - пропитанных чистой серой; 3 - образцы пропитанные в серном расплаве с содержанием 1%Na₂SiO₃; 4 - то же самое, 3%Na₂SiO₃; 5 - образцы, пропитанные в серном расплаве, содержащем 1%AlCl₃; 6 - то же самое, 5%AlCl₃

Испытания на теплофизические свойства (рис. 4) показали уменьшение теплопроводности образцов с повышением доли в них ЗШО.

Как следует из зависимости «теплопроводность - количество ЗШО в образце», с повышением доли золошлаковых отходов теплопроводность бетона существенно понижается (с 0,187 до 0,16 Вт/(м °С) – для образцов исходного бетона и с 0,2658 до 0,1066 Вт/(м °С) – для образцов, пропитанных в серном расплаве, модифицированном Na₂SiO₃ и с 0,2658 до 0,095 Вт/(м °С) – для образцов, пропитанных в серном расплаве, модифицированном AlCl₃).

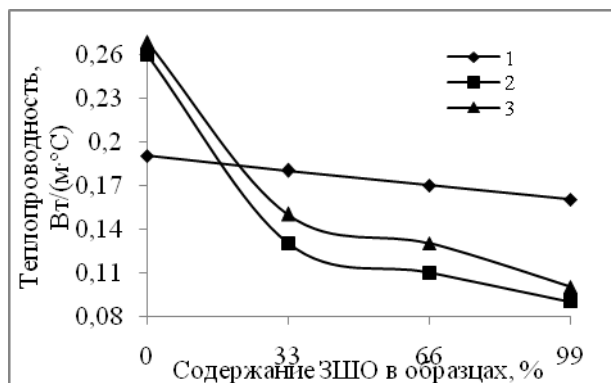


Рис. 4 - Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - образцы без пропитки серой; 2 - образцы, пропитанные в серном расплаве сNa₂SiO₃; 3 - образцы, пропитанные в серном расплавеAlCl₃

На микрофотографиях образцов, пропитанных в серном расплаве, отмечается появление на поверхности светлого слоя, обусловленного формированием плотного защитного слоя серы. В приповерхностном слое отмечается появление зеленоватой окраски, характерной для сульфидов, что можно объяснить частичным химическим взаимодействием серы и компонентов цемента (например, гидроксида кальция) с образованием труднорастворимого сульфида кальция. Образцы обладают покрытием с большей глубиной пропитки (толщиной до 1 см), поэтому имеют повышенную прочность, плотность и низкое водопоглощение.

Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что поверхностное покрытие состоит, главным образом, из кристаллического кварца, ромбической серы и сульфида кальция.

Таким образом, при введении модификаторов – хлорида алюминия или жидкого стекла, уменьшается вязкость серного расплава, происходит повышение его пропитывающей способности в широком температурном интервале, в результате чего на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой. Технология защитного покрытия на бетоне методом пропитки в серном расплаве, модифицированном Na₂SiO₃ или AlCl₃, существенно повышает прочность, теплоизоляционные и водостойкие свойства материалов, что позволяет использовать их в качестве теплоизоляции в наружных стенах.

Литература

1. Чистов Ю.Д., Чумаков Л.Д. Технологические и эколого-экономические аспекты утилизации отходов ТЭЦ// Строительные материалы XXI века. 2004. №3. С. 66-67.
2. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1984. 216 с.
3. В.М. Ананьев, В.Н. Левченко, Использование золы-уноса в качестве добавки при производстве тяжелого бетона, *Известия ВУЗов.Строительные материалы*, № 11, 32-33 (2006).
4. В.В. Патуроев, *Полимербетоны*. Стройиздат, Москва, 1987. 286 с.
5. А.А. Юсупова, Р.Т. Ахметова, В.А. Первушин, А.И. Хацринов, Повышение водостойких свойств композиционных материалов пропиткой в модифицированном серном расплаве, *Вестник Казанского технологического университета*, №17, 102-106 (2011).
6. Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.Т. Хрулев, *Строительные материалы на основе серы*, Изд-во Морд.ун-та, Пенза-Саранск, 2003. 372 с.