

УДК 691.3

Медведева Г.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: medvedevaga79@mail.ru

Ахметова Р.Т. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rachel13@list.ru

Пятко Ю.Н. – аспирант

E-mail: pyatco_yulya@mail.ru

Сафин И.Ш. – ассистент

E-mail: zavlab17@rambler.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Использование отходов теплоэнергетики в производстве теплоизоляционных материалов, пропитанных расплавом серы

Аннотация

В работе рассмотрены технологии пропитки расплавом серы композиционных материалов из крупнотоннажных отходов нефтегазового комплекса и теплоэнергетики. При этом изучено влияние модифицирующей добавки на основные свойства композиционных материалов. Предложенная технология показала, что использование модифицирующей добавки хлорида алюминия приводит к улучшению реологических свойств 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, реологические свойства.

Использование крупнотоннажных твердых отходов промышленности является большой государственной задачей, решающей вопросы приоритетов дальнейшего развития национальной экономики и охраны окружающей среды. В процессе деятельности предприятий электроэнергетики образуется много золошлаковых отходов (ЗШО). Годами говорят об очень полезных свойствах ЗШО и перспективности их использования в различных отраслях промышленности. Однако в нашей стране диссонансом к этому является крайне низкий уровень использования ЗШО. И это положение также годами никак не меняется. 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 водостойких строительных материалов. Разработка технологий производства водостойких материалов актуальна и ввиду того, что эти материалы обладают таким ценным свойством, как низкая теплопроводность. 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, 5, 6, 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.

– цинк хлористый (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 2х2х6 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 100⁰С и потом пропитывали в серном расплаве при температуре 140⁰С.

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 159⁰С 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.

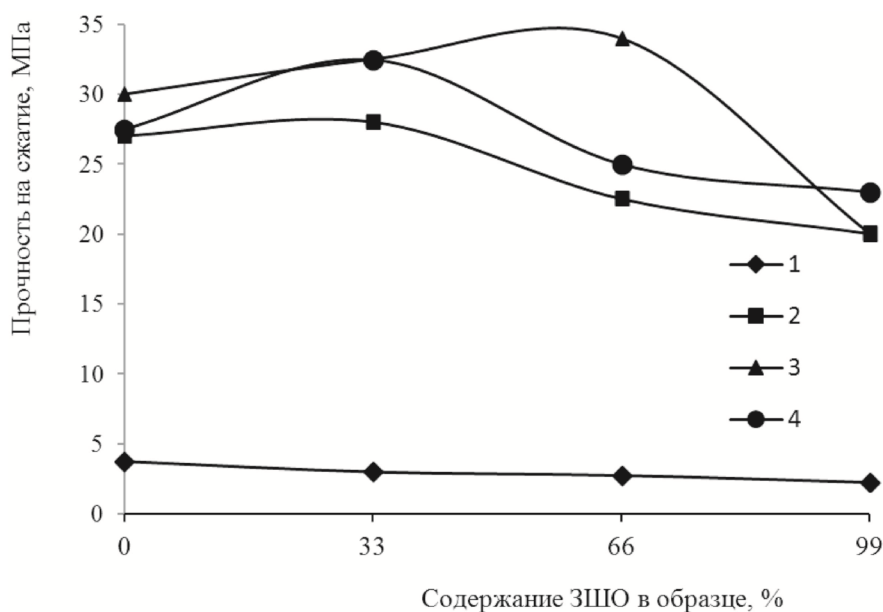


Рис. 1. Зависимость прочности образцов от процентного содержания ЗШО:
 1 – без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой; 3 – образцы пропитанные в $S+ZnCl_2$ – 1 %;
 4 – образцы пропитанные в $S+ZnCl_2$ – 5 %

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 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.

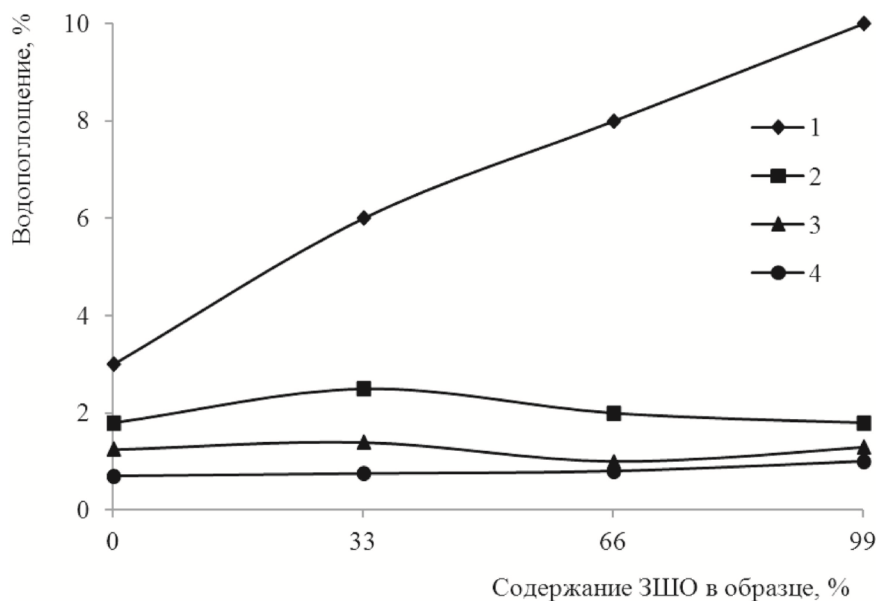


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов от процентного содержания ЗШО:
 1 – без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой; 3 – образцы пропитанные в S+ZnCl₂ – 1 %;
 4 – образцы пропитанные в S+ZnCl₂ – 5 %

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 ZnCl₂, 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.

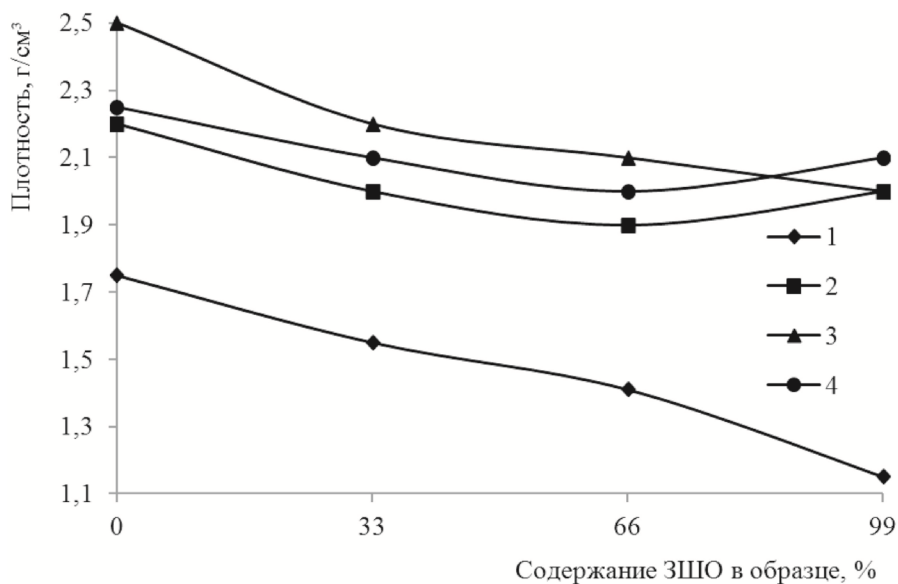


Рис. 3. Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО:
 1 – без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой; 3 – образцы пропитанные в S+ZnCl₂ – 1 %;
 4 – образцы пропитанные в S+ZnCl₂ – 5 %

В результате проведенных экспериментов, нами были установлено, что в изучаемом материале, с увеличением содержание 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.

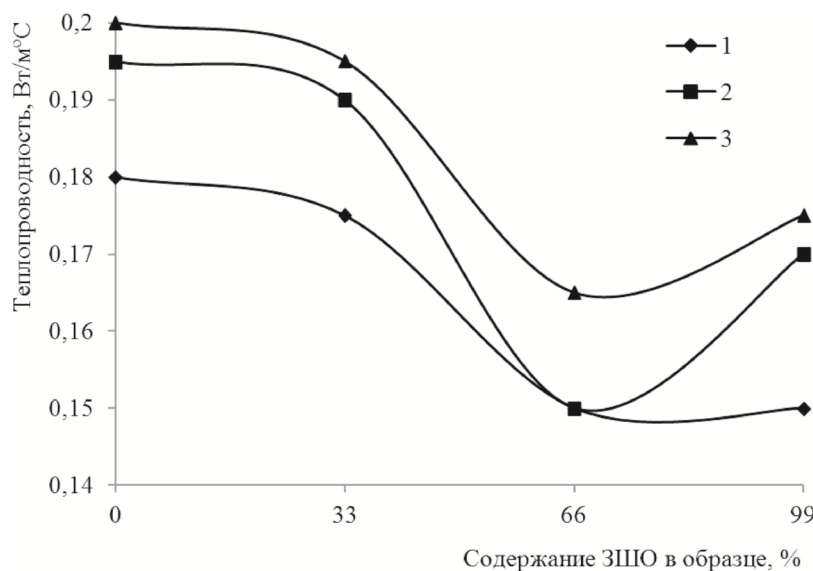


Рис. 4. Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО:
 1 – образцы пропитанные в S+ZnCl₂ – 1 %; 2 – образцы пропитанные в S+ZnCl₂ – 5 %;
 3 – образцы без пропитки серой

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 значение 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.

Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что поверхностное покрытие состоит, главным образом, из кристаллических фаз ромбической серы, гипса CaSO₄, сульфида кальция CaS, силикатов и алюминатов кальция Ca₃SiO₅, Ca₂SiO₄, Ca₃Al₂O₆, Ca₃AlFeO₂, этрингита Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O.

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 образовала 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, тубингов, секций опреснительных установок, элементов морских причалов, каркаса градирен, блоков сепажных башен и многих других конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по прочности и морозостойкости к агрессивным средам.

Список библиографических ссылок

1. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов. – 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 // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – М., 1986. – 17 с.
5. Волгушев А.Н. Серный бетон и его применение в строительстве // Бетон и железобетон, 1995, № 7. – С. 25.
6. Селяев В.П., Соломатов В.И., Ерофеев В.Т. Структурные напряжения в полимербетонах // Применение полимерных материалов в гидротехническом строительстве, 1980, № 12. – С. 125-129.
7. Ерофеев В.Т. Полиэфирные полимербетоны каркасной структуры // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Харьков, 1983. – 23 с.
8. Селяев В.П. Основы теории расчета композиционных конструкций с учетом действия агрессивных сред // Автореферат доктр. дисс. на соиск. степени доктора. техн. наук. – М., 1984. – 36 с.
9. Патуроев В.В. Полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
10. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. – М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.
11. Волгушев А.Н. Серное вяжущее и композиции на его основе // 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.

Medvedeva G.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: medvedevaga79@mail.ru

Akhmetova R.T. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: rachel13@list.ru

Pyatco Y.N. – post-graduate student

E-mail: pyatco_yulya@mail.ru

Safin I.S. – assistant

E-mail: zavlab17@rambler.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Use of waste power system in production of the heat-insulating materials impregnated with fusion of sulfur

Resume

The use of wastes in the building construction materials industry helps to achieve the following objectives: saving energy and raw resources, waste management, environmental improvement in the regions.

A slag of the heat power plants and sulfur of the oil and gas complex are on a first place among the industrial wastes. The using of slag waste as a component of silicate concrete is limited because of a high porous structure of the product materials, which determines their low levels of water resistance and durability.

It is possible to eliminate the above drawbacks by forming surface insulation layer by impregnating into sulfur melt. It is especially effective using modifiers of the sulfur melt which lead to the low of viscosity and improvement of impregnating ability of the melt. The efficiency of the use of zinc chloride for this purpose is shown. The depth of impregnated of concrete samples increased significantly. The durability of the modified sulfur-impregnated melt concrete samples increased almost 6 times, water absorption decreased by 5 times, the thermal conductivity significantly decreased. X-ray investigations revealed that the surface coating consists mainly of quartz crystal, rhombic sulfur and calcium sulfide/

These factors lead to extending of the developed materials applications and use them like insulation in exterior walls.

Keywords: composition materials, sulfur, ash and slag wastes, rheological properties.

Reference list

1. Volzhensky A.V., Ivanov I.A., Vinogradov B.N. The Use of ash and slag in building materials production. – M.: Stroyizdat, 1984. – 216 p.
2. Anan'ev V.M., Levchenko V.N. The use of fly ash as an additive in the production of heavy concrete. // *Izvestiya Vuzov. Stroitelnye materialy*, 2006, № 11. – P. 32-33.
3. Dvorkin L.I. Construction materials from the waste industry. – M.: Phoenix, 2007. – 120 p.
4. Kuznetsov N.M. Work of laminated composite structures under the action of aggressive media // The masters thesis authors abstract on competition of degree of a Cand The. Sci. – M., 1986. – 17 p.
5. Volgushev A.N. Sulfur concrete and its application in construction // *Concrete and reinforced concrete*, 1995, № 7. – P. 25.
6. Silaev V.P., Solomatov V.I., Erofeev V.T. Structural tensions in concretes // *Application of polymeric materials in hydraulic engineering*, 1980, № 12. – P. 125-129.
7. Erofeev V.T. Polyester polymer concrete frame structure: Avtoref. Diss. kand. the technology. Sciences. – Kharkov, 1983. – 23 p.
8. Silaev V.P. Fundamentals of the theory of calculation of composite structures subject to corrosive media: Avtoref. Diss. Dr. t. Sciences. – M., 1984. – 36 p.
9. Paturoyev V.V. Polimerbetony. – M.: Stroyizdat, 1987. – 286 p.
10. Bazhenov Yu.M. Betonopolimery. – M.: Stroyizdat, 1983. – 472 p.
11. Volgushev A.N. Sulfur astringent and compositions on its basis unit // *Beton I Zhelezobeton*, 1997, № 5. – P. 51-53.
12. Yusupova A.A., Akhmetova R.T., Pervushin V.A., Khatsrinov A.I. Povysheniye vodostoykikh svoystv kompozitsionnykh materialov propitkoy v modifitsirovannom sernom rasplave // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, № 17. – P. 102-106.