

УДК 691.335

Нагибин Г.Е. – кандидат физико-математических наук, доцент

E-mail: nagibin1@gmail.com

Добросмыслов С.С. – научный сотрудник

E-mail: dobrosmislov.s.s@gmail.com

Задов В.Е. – кандидат химических наук

E-mail: zeus1948@yandex.ru

Суходоева Н.В. – аспирант

E-mail: me-zon@list.ru

Федорова Е.Н. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: fedorova.elena.85@gmail.com

Сибирский федеральный университет

Адрес организации: 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Личман Н.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: lina77751@mail.ru

Норильский индустриальный институт

Адрес организации: 663310, Россия, г. Норильск, ул. 50 лет Октября, д. 7

Поведение серных вяжущих и композиций на их основе при различных температурах¹

Аннотация

В работе представлены результаты исследований композиционных материалов на основе технической серы. Для оптимизации физико-механических характеристик серного вяжущего, опробованы физические модификаторы – тонкодисперсные промышленные отходы и химический модификатор – дициклопентадиен. Разработаны оптимальные составы, имеющие высокие прочностные характеристики. Проведены исследования химического и фазового состава исходных материалов, а также поведение серных вяжущих и серобетонов при различных температурах. Установлено, что в температурном интервале эксплуатации серосодержащие материалы экологически безопасны. Выделение сернистого газа начинает происходить при температурах выше 130°C, при температурах более 180°C наблюдается резкое и интенсивное выделение газа. Исследования прочностных характеристик серобетонов в температурном интервале от -40° до +80°C показывают, что существенных изменений прочности не происходит.

Ключевые слова: сера, бетон, отвальные хвосты, зола-унос, прочность, модификатор.

Возрастающие объемы мирового производства серы создают предпосылки для поиска новых областей ее использования. Практически вся сера (более 90 %), производится на сегодняшний день как побочный продукт нефте- и газопереработки и цветной металлургии при утилизации диоксида серы [1].

В настоящее время, нефтегазовые и металлургические компании активно разрабатывают проекты, ориентированные на переработку серы в новые продукты, сбыт которых в большей степени ориентирован на строительную и дорожную отрасли. Однако, несмотря на крупнотоннажность потребления в этих областях (асфальтобетонные смеси, серное вяжущее, серобетон), сера пока не нашла в них такого широкого применения как в традиционных сегментах потребления – производство фосфорной кислоты, фосфорных удобрений и агрохимии.

Затвердевший расплав чистой серы не обладает также достаточной прочностью. В связи с тем, что для молекулярной серы, в применяемом диапазоне приготовления вяжущего, существует несколько аллотропных модификаций, фазовое превращения в которых приводят к образованию раковин и образованию локальных структурных напряжений [2]. Традиционно данную проблему решают путем использования различных модифицирующих добавок [3].

¹ Работа выполнена при поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

Для создания эффективной технологии получения строительных материалов на основе серного вяжущего в первую очередь необходимо учитывать свойства композиции при нагреве, что позволит оптимизировать технологический процесс и оценить поведение готовых изделий в процессе эксплуатации при различных температурах.

Можно отметить, что верхний температурный предел эксплуатации материалов, как правило, принимается равным $\sim 0,75 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления). Выше этого значения существенно возрастает вероятность различных структурных изменений, что естественно влияет на эксплуатационные характеристики материалов. Для серосодержащих материалов верхний предел эксплуатации принимается $\sim 80^\circ\text{C}$. Необходимо также отметить, что для климатических условий сибирского региона, строительные и дорожные конструкции даже в самый жаркий период не нагреваются выше 70°C .

В работе приведены исследования свойств композиционных материалов на основе технической серы при различных температурных воздействиях.

Исходные материалы и оборудование

При получении серных композиций, в качестве тонкодисперсных наполнителей, применялись зола-унос Красноярских ТЭЦ и отходы Норильского металлургического комбината (отвальные хвосты), для крупного заполнителя – отсева дробления строительного щебня, гранулированный шлак Надеждинского металлургического завода (НМЗ).

Качественный анализ кристаллических фаз в образцах проводили с применением метода рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α излучение, $\lambda=0,15406 \text{ \AA}$), диапазон съемки по 2θ от 10 до 65° с шагом $0,07^\circ$. Химический состав определяли по ГОСТ 5382-91. Содержание основного продукта технической серы и сопутствующих химических соединений определялось методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе ARL Optim'x. Наличие фазовых переходов в порошковых составах определяли посредством метода синхронного термического анализа – термогравиметрии ТГ и дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК, на приборе STA 449 Jupiter (фирмы NETZSCH) с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos (фирмы NETZSCH) для анализа газов.

Результаты и их обсуждение

Результаты РФА показали, что техническая сера ГМК «Норильский никель» – сера α -модификации. Присутствие других примесей не обнаружено, возможно из-за их малой концентрации в пробах. Согласно РФС, в той же пробе содержание примесей не превышает $0,7\%$ – в основном это оксиды магния и натрия, элементарный фтор.

По результатам РФА, основными фазами проб отвальных хвостов НМЗ после нейтрализации являются гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,6; 3,80; 3,06 \text{ \AA}$), ангидрит CaSO_4 ($d = 3,49 \text{ \AA}$) и гематит Fe_2O_3 ($d = 2,70; 2,51; 1,69 \text{ \AA}$). Кроме того, наблюдаются линии с малой интенсивностью, относящиеся к оксиду кремния SiO_2 ($d = 3,34 \text{ \AA}$), полевому шпату ($d = 3,21 \text{ \AA}$), кальциту CaCO_3 ($d = 3,03 \text{ \AA}$) и гипсу-полугидрату ($d = 5,99 \text{ \AA}$). Химический анализ массового содержания соединений в образцах подтверждает и дополняет приведенные выше данные (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав отвальных хвостов

Оксид	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	SO_3	K_2O	ППП
% масс.	7,12	2,34	13,66	0,97	42,86	0,52	17,56	0,38	14,54

Рентгенофазовый анализ золы-унос показал, что основной фазой в золе является кварц SiO_2 . Во всех образцах присутствуют линии, относящиеся к гематиту Fe_2O_3 , оксиду кальция CaO , периклазу MgO , $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), кальциту CaCO_3 . Химический состав золы-унос представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав золы-унос

Оксид	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	$\text{CaO}_{св}$	ППП
% масс.	52,6	7,4	6,8	21,0	5,5	0,4	0,3	0,4	0,3	4,6	5,6

Серные вяжущие

Серный камень на основе серы без химических и физических модификаторов отличается значительной усадкой и невысокой прочностью. Для получения более прочного серного вяжущего, расплав серы модифицируют минеральным порошком и химическими добавками.

Различают три способа модификации серного связующего: физический (введение структурообразующих наполнителей), температурный (фазовые переходы серы обусловлены изменением температуры); химический (введение пластификаторов и стабилизаторов).

В качестве химического модификатора использовали дициклопентадиен (ДЦПД). Механизмы модификации и влияние этой стабилизирующей добавки на свойства серных бетонов достаточно хорошо исследованы [4-5]. ДЦПД надежно стабилизирует серу в полимерном состоянии и позволяет получать материалы со стабильной структурой и высокими физико-механическими свойствами.

Состав серных вяжущих определяли исходя из условия получения безусадочной структуры серного камня максимальной прочности в результате физической модификации высокодисперсными наполнителями. Введение в состав расплава серы золы-унос или отвальных хвостов снижает расход серы, способствует упрочнению и стабилизации структуры и свойств серного вяжущего.

Прочность на сжатие и изгиб серного вяжущего определяли на образцах 70x70x70 мм и 40x40x160 мм. На рис. 1 показана зависимость прочности полученных серных вяжущих от концентрации наполнителей в композициях.

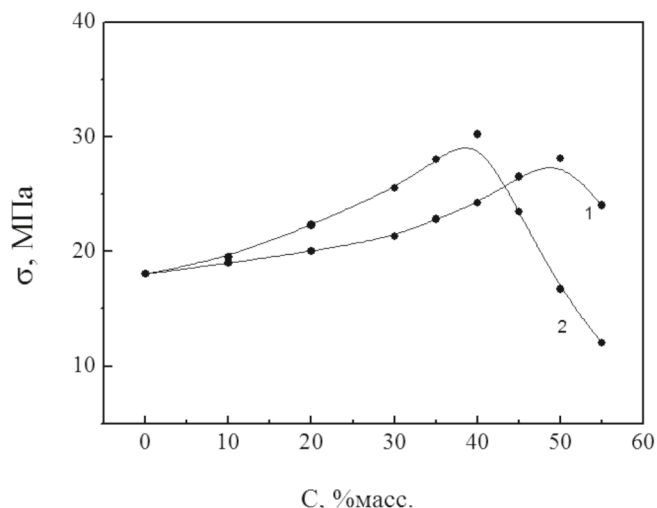


Рис. 1. Зависимость предела прочности на сжатие серного вяжущего от массового содержания наполнителей: 1) отвальные хвосты; 2) зола-унос

Согласно рис. 1, с введением в расплав серы золы-унос прочность на сжатие композиции возрастает, достигая максимального значения в композиции, состоящей из 60 масс. % серы и 40 масс. % золы-унос. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению прочности. Для серного вяжущего с добавлением отвальных хвостов максимальная прочность достигается при 50 масс.% серы и 50 масс.% наполнителя.

На рис. 2 и 3 приведены результаты исследований поведения образцов серозольного и серохвостового вяжущего оптимальных составов при нагревании.

Образец на серозольном вяжущем термически устойчив до температуры 151,2 °С. На начальной стадии наблюдается прирост массы образца на 1,49 % за счет диффузии кислорода воздуха. При дальнейшем нагревании начинается процесс горения с выделением сернистого газа SO₂ (m/z 64). При температуре 182,5 °С интенсивность выделения SO₂ резко возрастает, о чем свидетельствует увеличение ионного тока для частицы с отношением m/z 64 от 2,3·10⁻¹² А до 2,6·10⁻¹¹ А при 200 °С. Общая убыль массы образца составила 1,4 % от исходной массы.

На кривой DSC (рис. 2) присутствуют два эндотермических эффекта. Первый с максимумом при 100,8 °С соответствует полиморфному переходу серы из ромбической в моноклинную модификацию, а второй с максимумом при 115,2 °С – плавлению моноклинной серы.

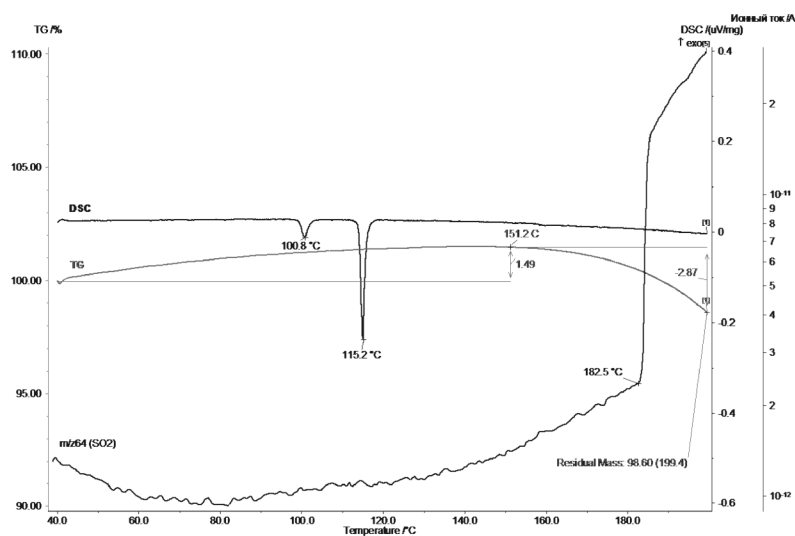


Рис. 2. Динамика изменения массы и выхода летучих соединений при нагреве серозольного вяжущего

Термическая устойчивость образца на серохвостовом вяжущем несколько ниже, чем у образца на серозольном вяжущем. Убыль массы начинается при температуре 134,7°С и к 200°С составляет 2,69 %. Выделение сернистого газа фиксируется уже при 140°С. При нагревании до 180°С интенсивность ионного тока для массового числа 64 (SO_2) возрастает в 4 раза (от $1 \cdot 10^{-12}$ до $4 \cdot 10^{-12}$ А), тогда как для предыдущего образца – в 2 раза.

После 180°С также наблюдается скачкообразное выделение SO_2 . Общая убыль массы данного образца составила 2,31 % от исходной массы.

На кривой DSC (рис. 3) этому более интенсивному по сравнению с образцом на серозольном вяжущем процессу соответствует увеличение сигнала DSC после 160°С, что указывает на начало экзотермического процесса окисления. Эндотермические эффекты при 99,4 и 116,2°С связаны с полиморфным переходом серы и плавлением ее моноклинной фазы, соответственно.

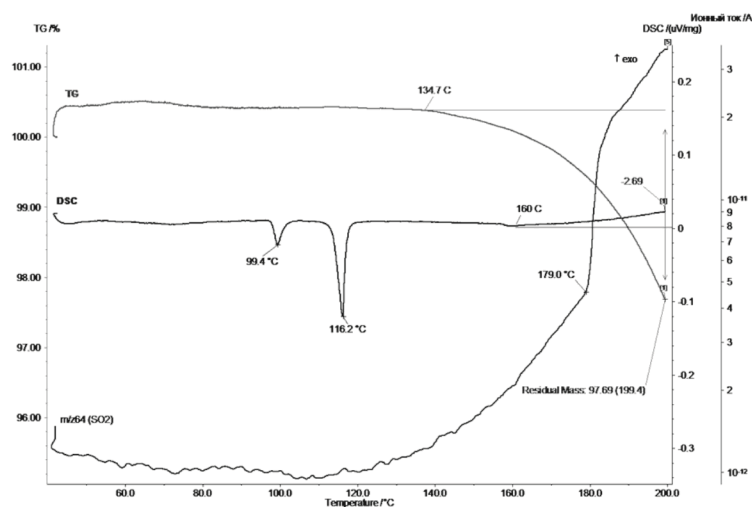


Рис. 3. Динамика изменения массы и выхода летучих соединений при нагреве серохвостового вяжущего

Выделение сернистого газа начинает происходить при температурах выше 130°C, при температурах больше 180°C наблюдается более резкое и интенсивное выделение газа. Данные факторы следует учитывать при разработке режимов и условий варки серобетонов.

Серобетоны

Образцы серобетонов были изготовлены на оптимальных составах серозольного и серохвостового вяжущих с использованием различных заполнителей (табл. 3).

Таблица 3

Серобетоны оптимальных составов с различными заполнителями

С№	Состав, % масс.			
	Вяжущее		Заполнитель	Модификатор ДЦПД, %*
	Сера	Наполнитель		
1	19,8	11,8 отвалыные хвосты	68,4 гран. шлак	-
2	19,8	11,8 отвалыные хвосты	68,4 гран. шлак	2,5
3	23,1	10,2 зола-унос (ТЭЦ1)	66,7 отсеvy дробления	-
4	23,1	10,2 зола-унос (ТЭЦ1)	66,7 отсеvy дробления	2,5

*сверх 100 % от массы серы

В данной работе проведены исследования влияния температуры в интервале от 20°C до 80°C на прочность серного бетона. Для этого образцы нагревали в сушильном шкафу с выдержкой не менее 3 часов, затем образцы испытывались на измерительном прессе ИП-100. Также исследовалась прочность серобетонов на серозольном и серохвостовом вяжущем с различными заполнителями при пониженных температурах: от 0 до -40°C с интервалом 20°C. Испытания проводились в климатической камере.

Время, необходимое для выравнивания заданной температуры по всему сечению образца, определялось с помощью хромель-копелевой термопары, заделанной в центр контрольного образца, который помещался в камеру вместе с образцами. При достижении заданной температуры по всему сечению образцы испытывались на сжатие и изгиб. Результаты испытаний на прочность образцов серобетонов при различных температурах приведены на рис. 4.

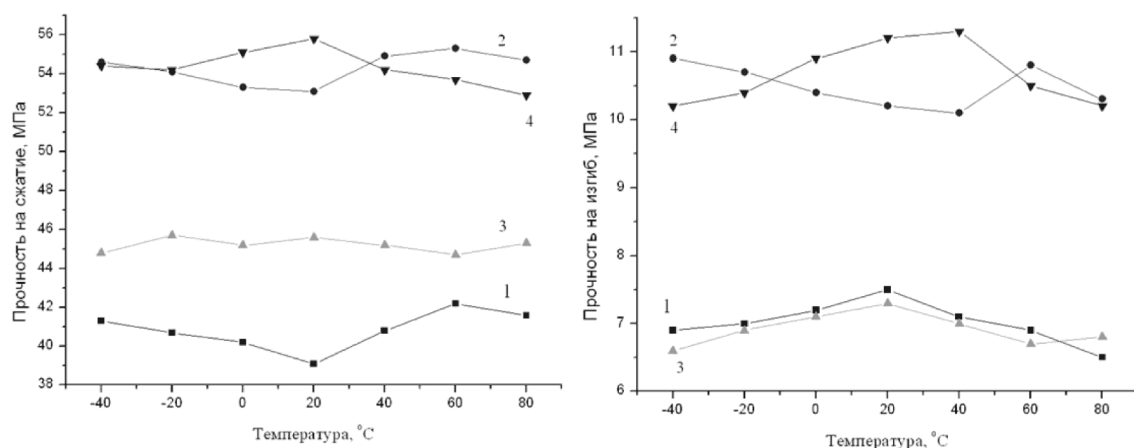


Рис. 4. Зависимость прочности от температуры серобетонов оптимальных составов, приведенных в табл. 3: а) на сжатие; б) на изгиб

Таким образом, исследования прочностных характеристик серобетонов в температурном интервале от -40° до +80°C показывают, что существенных изменений прочности в указанном температурном интервале не происходит.

Заключение

Проведены исследования серных бетонов, полученных на основе техногенных отходов металлургических и топливных предприятий Красноярского региона.

Разработаны оптимальные составы серных бетонов, имеющие высокие прочностные характеристики.

Проанализировано поведение образцов серного вяжущего при нагреве. Установлено, что в температурном эксплуатационном интервале серосодержащие материалы экологически безопасны. Выделение сернистого газа начинает происходить при температурах выше 130°C. При температурах свыше 180°C наблюдается более резкое и интенсивное выделение сернистого газа. Данные факторы следует учитывать при разработке режимов и условий варки серобетонов и сероасфальтобетонов.

Исследования прочностных характеристик серобетонов в температурном интервале от -40° до +80°C показывают, что существенных изменений прочности в указанном интервале температур не происходит.

Список библиографических ссылок

1. Лакеев С.Н., Карчевский С.Г., Майданова И.О., Сангалов Ю.А., Шестопал Я.Л., Подшивалин А.В. Элементная сера: от традиционных видов продукции до специализированных препаративных и препарированных форм (обзор) // Химическая промышленность сегодня, 2006, № 2. – С. 15-24.
2. Борбат В.Ф., Елесин М.А., Туренко Ф.П. Химия серы в технологии промышленных материалов. – Омск: Изд-во «Академия», 2004. – 274 с.
3. Weber H.H., McBee W.C. New market opportunities for sulphur asphalt // Sulfur markets today and tomorrow. Biennial International Symposium, 7th, Washington D.C. March 26-28, 2000. – 24 p.
4. Blight L., Currell B.R., Nash B.J., Scott R.A.M., Stillo C. // New Uses of Sulfur Advances in Chemistry Series. American Chemical Society, 1978, V. 165. – P. 13-30.
5. Currell B.R., Williams A.J., Mooney A.J., Nash B.J. Plasticization of Sulfur // New Uses of Sulfur Ed. J.R. West. Washington: American Chemical Society, 1975. – P. 1-17.

Nagibin G.E. – candidate of physical and mathematical sciences, associate professor
E-mail: nagibin1@gmail.com

Dobrosmislov S.S. – researcher
E-mail: dobrosmislov.s.s@gmail.com

Zadov V.E. – candidate of chemical sciences
E-mail: zeus1948@yandex.ru

Syhodoeva N.V. – post-graduate student
E-mail: me-zon@list.ru

Fedorova E.N. – candidate of technical sciences, associate professor
E-mail: fedorova.elena.85@gmail.com

Siberian Federal University
The organization address: 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodni st., 79

Lichman N.V. – candidate of technical sciences, associate professor
E-mail: lina77751@mail.ru

Norilsk State Industrial Institute
The organization address: 663310, Russia, Norilsk, 50 let Oktibra st., 7

The behavior of sulfur-based mortars and sulfur concretes at different temperatures

Resume

The paper contains new results on the development of sulfur-based composite materials (sulfur concrete) and a study of their properties. Fine-dispersed waste products of the Krasnoyarsk region industries (ashes from the Krasnoyarsk thermal power plant and metallurgical waste of GMK «Norilsk Nickel») were used as physical modifiers to optimize physical and mechanical properties of sulfur-based mortar. Dicyclopentadiene was used as the

chemical modifier. An analysis of the chemical composition and XRD analysis of initial materials were carried out.

The optimal composition of sulfur concrete allowing to obtain high strength properties was proposed. The behavior of sulfur-based mortars and sulfur concretes was studied at different temperatures; it was shown that the sulfur-based materials are environmentally friendly in the temperature interval of application. Release of sulfur dioxide begins at temperatures higher than 130°C, at 180°C an intensive release was observed. Thermal stability of mortar-based materials with additions of GMK «Norilsk Nickel» wastes is somewhat lower compared to ash wastes. A study of strength properties of the developed sulfur concretes in the temperature range from -40° to +80°C shows no significant changes. Addition of dicyclopentadiene allows to increase the compression strength by 20 % and the bending strength by 30 %. The expediency of the use of sulfur in industrial and civil construction was confirmed.

Keywords: sulfa, concrete, waste of metallurgists, ash, strength, modifier.

Reference list

1. Lakeev S.N., Karachevsky S.G., Maidanova I.O., Sangalov Y.A., Shestopalov I.L., Podshivalin A.V. Elemental sulfur from traditional products to specialized (overview) // *Chemical industry today*, 2006, № 2. – P. 15-24.
2. Borbat V.F., Elesin M.A., Tyrenko F.P. *chemical of sulfa in technology industry materials*. – Omsk: Publishers «Academia», 2004. – 274 p.
3. Weber H.H., McBee W.C. New market opportunities for sulphur asphalt // *Sulfur markets today and tomorrow. Biennial International Symposium, 7th, Washington D.C. March 26-28, 2000*. – 24 p.
4. Blight L., Currell B.R., Nash B.J., Scott R.A.M., Stillo C. // *New Uses of Sulfur Advances in Chemistry Series. American Chemical Society*, 1978, V. 165. – P. 13-30.
5. Currell B.R., Williams A.J., Mooney A.J., Nash B.J. *Plasticization of Sulfur // New Uses of Sulfur Ed. J.R. West. Washington: American Chemical Society*, 1975. – P. 1-17.