

УДК 691.31

Соловьева М.В. – аспирант

E-mail: maryavm112@rambler.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Фомин А.Ю. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: fomin-al.78@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, Казань, ул. Зеленая, д. 1

Упрочнение дорожных каменных материалов расплавленной серой

Аннотация

Целью работы является повышение физико-механических свойств щебня, полученного из осадочных карбонатных пород, путем пропитки его расплавом серы для расширения области применения.

Установлено, что импрегнация расплава серы в поры щебня и ее кристаллизация способствует изменению свойств камня – повышению твердости и появлению гидрофобности, что, в свою очередь, обеспечивает снижение показателя водопоглощения, повышение морозостойкости, прочности (марки по дробимости) и стойкости к износу (марки по истираемости).

Ключевые слова: щебень, сера, импрегнация, укрепление, долговечность.

Большая протяженность территории Российской Федерации требует эффективного транспортного сообщения для сохранения территориальной целостности и безопасности страны. Ежегодно протяженность дорог увеличивается на тысячи километров, а общая протяженность российских дорог ныне превышает 1 млн. км, по данным Росавтодор и Росстат [1].

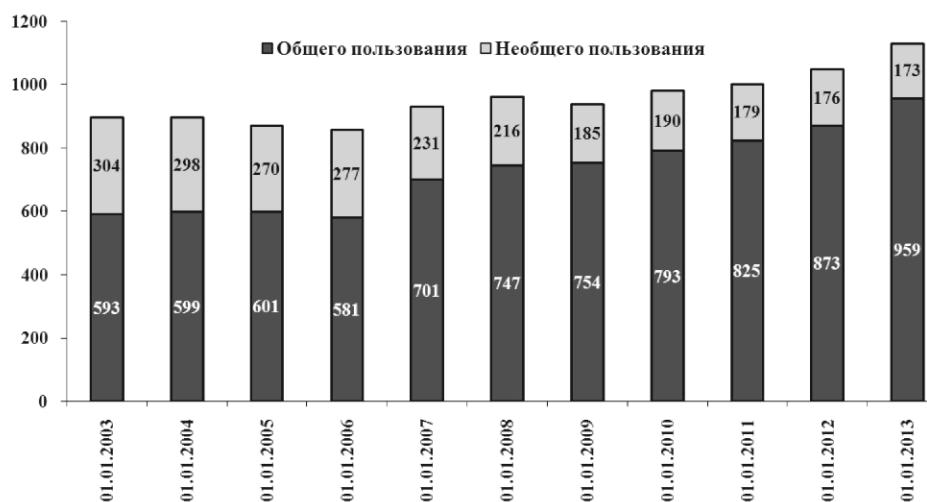


Рис. 1. Общая протяжённость автомобильных дорог в РФ с разделением на дороги общего и необщего пользования по новой классификации, 2003-2013 гг. (на начало года, тыс. км)

Но этого недостаточно для решения стратегической задачи обеспечения страны экономически обоснованной «густотой» сети автомобильных дорог с надлежащим качеством. Иные не избавят Россию от исторической «второй беды».

Нынешний бурный рост автотранспортных потоков влечет за собой все возрастающие нагрузки на дорожные покрытия. Поэтому одна из главных задач, которая стоит перед дорожной отраслью России, – состояние дорог, качество всей конструкции дорожного полотна.

В последнее время внимание специалистов дорожно-строительной отрасли обращено в сторону возможностей укрепления слабых материалов: песчано-гравийных смесей, малопрочных каменных материалов и грунтов – различными укрепляющими веществами

полифункционального действия, органической и неорганической природы. Практическая цель состоит в получении высокоэффективных дорожно-строительных смесей, применяемых для обустройства оснований и покрытий автомобильных дорог. При этом на практике для изготовления этих конструктивных слоев зачастую применяются традиционные песок и щебень. Дефицит качественного щебня, например, на территории РТ (средняя марка местного щебня не превышает 400-600), создает предпосылки для поиска альтернативных дорожно-строительных материалов, тем более ввоз высококачественного гранитного щебня марки 1000-1200 с Урала экономически не оправдан. Эта ситуация практически полностью характерна для всей европейской части РФ.

В настоящее время в Российской Федерации общий объем производства щебня, гравия и песка составляет около 150 млн. м³/год, причем примерно половину этого объема потребляет дорожно-строительная отрасль. Потребность щебня только в РТ составляет около 4 млн. м³/год.

Практическое решение проблемы дефицита высокопрочного щебня для строительства автомобильных дорог Татарстана может быть достигнуто, по нашему мнению, применением местного малопрочного карбонатного щебня, укрепленного пропиткой расплавом серы, тем более, что уплотнение поровой структуры строительных материалов пропиткой является эффективным методом повышения их долговечности и стойкости к агрессивным средам [2].

Сера в настоящее время, в некоторых регионах России и в том числе в Татарстане, стала крупнотоннажным побочным продуктом очистки сернистой нефти. Так, только на «Газпром» приходится три четверти производства серы в России и 12 % мирового рынка. В 2010 году добыча серы составила 6,6 млн. т, а объем продаж внутри страны только 2,5 млн. т. По прогнозам, в 2014 году производство серы сократится до 5,8 млн. т, но потребление в стране тоже упадет до 2,3 млн. т, что ожидают в «Газпроме». Большую часть серы – 4,1-3,5 млн. т – приходится экспортировать, однако насыщенность ею мирового рынка обуславливает конкуренцию и неэффективность экспорта [3]. Проблема утилизации серы существует и в Республике Татарстан. Так, ОАО «ТАНЕКО» (г. Нижнекамск) ежегодно вырабатывает около 500 тыс. т серы. Кроме этого, в республике имеются также и ресурсы газовой серы, получаемой в процессе газоочистки на предприятии «Татнефтегазпереработка» ОАО «Татнефть» (г. Альметьевск). Это и определяет актуальность поиска сфер и способов эффективной утилизации серы.

Одной из таких емких сфер является строительство. При этом речь идет об использовании серы для получения материалов, в которых именно ее специфические свойства обеспечивают основной технический эффект.

С точки зрения материала для пропитки сера обладает рядом положительных свойств: низкой температурой плавления 119,5 °С, низкой вязкостью расплава, а после его кристаллизации достаточной механической прочностью, гидрофобностью, высокой химической стойкостью. Расплав серы представляет собой легкоподвижную жидкость, вязкость которой изменяется с повышением температуры, достигая минимума при температуре 155 °С – 6,5·10⁻³ Па·с и максимума при 187 °С – 93,3·10⁻³ Па·с [4].

Благодаря этому, сера способна глубоко проникать в поры разных размеров и, в процессе кристаллизации при последующем охлаждении, прочно соединяться с матрицей. При этом образуется конструкционный материал типа ВПС (взаимопроникающей структуры). Пропитка расплавом серы, по сравнению с пропиткой мономерами и олигомерами, имеет ряд специфических особенностей, которые необходимо учитывать при назначении технологических параметров. При пропитке расплавом серы достигается более глубокая сушка исходного материала, так как оставшаяся в щебне после сушки влага испаряется при пропитке в горячем расплаве серы [5].

Известны примеры пропитки расплавом серы цементных бетонов, асбоцементных плит, керамики, древесины и других пористых материалов [6].

Так, первые эксперименты по пропитке цементных бетонов расплавленной серой были проведены в начале 70-х годов прошлого века в США и Канаде, затем в СССР, Франции, Японии и других странах [5]. Сера, заполняющая поры цементного камня, обладая полной водонепроницаемостью и высокой коррозионной стойкостью к растворам солей и слабых кислот, гарантирует дальнейшие высокие эксплуатационные

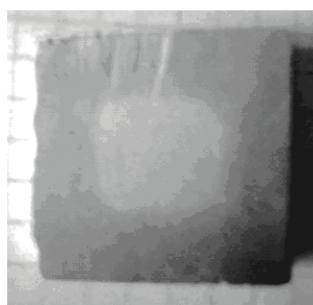
свойства бетона. Таким образом, уменьшение пористости цементного камня за счет заполнения серой пустот и пор приводит к повышению сопротивляемости бетонного изделия к разрушающему воздействию окружающей среды [7]. Бетоны, пропитанные серой, по своим физико-механическим свойствам незначительно уступают полимербетонам, обладая повышенной плотностью, прочностью, стойкостью к агрессивным средам и низким водопоглощением по сравнению с непропитанными бетонами [8]. С технологической точки зрения, процесс твердения серы в порах бетона гораздо проще, чем полимеризация в них органических мономеров.

Все приведенные выше данные свидетельствуют о целесообразности пропитки серой пористых строительных материалов, и, в частности, щебня из малопрочных карбонатных пород. Этому и посвящена наша работа.

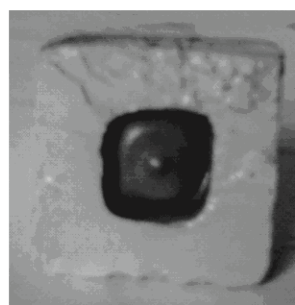
В качестве исходных материалов использовались низкомарочный (М400) карбонатный щебень фракции 20-40 ГОСТ 8267-93 Альдермышского месторождения Республики Татарстан и сера ГОСТ 127.1-93, продукт газоочистки предприятия «Татнефтегазпереработка» ОАО «Татнефть» (г. Альметьевск).

Установлено, что в результате пропитки карбонатного щебня расплавом серы образуется градиентный приповерхностный слой с более плотной структурой, препятствующий проникновению воды в поровое пространство срединного «ядра» и его надежное капсулирование.

На рис. 2а представлен срез пропитанного серой в течение 1 часа кубика 3х3 см из карбонатной породы Альдермышского месторождения РТ. На фотографии отчетливо видно границу пропитки. На рис. 2б кубик после воздействия концентрированной соляной кислоты (выдержан в течение 3 часов).



а – срез пропитанного серой кубика



б – срез пропитанного серой кубика, выдержан в HCl

Рис. 2. Фотографии пропитанного расплавом серы кубика из карбонатной породы Альдермышского месторождения РТ

Глубина пропитки расплава серы зависит от времени пропитки. Глубина пропитки карбонатного щебня Альдермышского месторождения составляет 8 мм при времени пропитки 1 час (рис. 3).

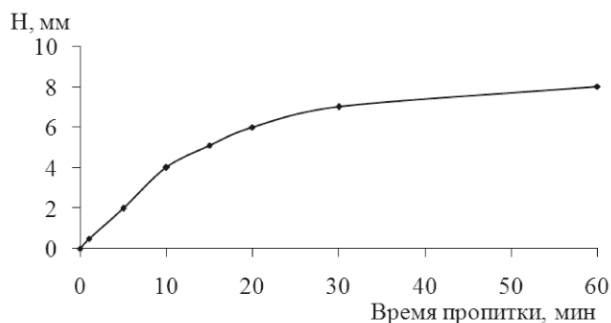


Рис. 3. Кинетическая зависимость глубины пропитки расплава серы в поры карбонатного щебня Альдермышского месторождения РТ

Пропитку в количественном выражении можно оценить привесом образцов (M , %). На рис. 4 приведена кинетическая зависимость степени пропитки щебня фракции 20-40. Как видно из рисунка, процесс пропитки носит затухающий характер, свойственный всем процессам насыщения. На первой стадии до 30 мин происходит быстрое насыщение, на второй стадии – медленное, приближающееся к пределу.

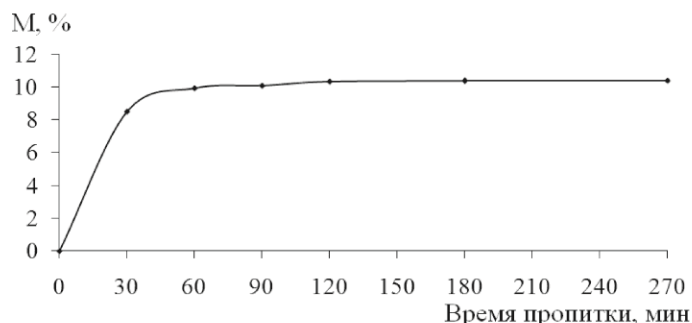


Рис. 4. Кинетика пропитки серой карбонатного щебня фр. 20-40 Альдермышского месторождения РТ

Импрегнация серы в поры щебня обеспечивает естественное снижение водопоглощения, появление гидрофобности, повышение морозостойкости и прочности (марки щебня по дробимости) и стойкости к износу, по сравнению с исходным щебнем.

Таблица

Изменение свойств карбонатного щебня Альдермышского месторождения РТ фр. 20-40 в результате его пропитки расплавом серы

Наименование основных показателей	Результаты испытаний				
	Исходный карбонатный щебень	Пропитанный серой щебень			
		Время пропитки, мин			
		30	60	120	180
Насыпная плотность, кг/м ³	1200	1300	1320	1330	1330
Водопоглощение, %	4,5	1,8	1,6	1,4	0,9
Морозостойкость (ускоренный метод)	F100	F150	F200	F300	F300
Дробимость, %	20	14	12,7	12	10,4
Марка щебня по дробимости	400	800	1000	1000	1200
Марка щебня по истираемости	И-2	И-3	И-3	И-3	И-3

Как видно из табл., поверхностная пропитка расплавом серы щебня, изменяющая его объемную массу всего на 8,3-10,8 %, в разы изменяет его основные свойства. Марка по дробимости пропитанного серой щебня, характеризующая прочность, напрямую зависит от времени пропитки расплавом серы. Прочность возрастает в 3 раза (с марки 400 до марки 1200), также в 3 раза увеличивается морозостойкость, а водопоглощение снижается в 5 раз. Повышается марка по истираемости (с И-2 до И-3).

Из полученных показателей однозначно следует, что полученный в результате пропитки расплавом серы материал может применяться в сфере дорожного строительства для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог.

Установлено, что технические свойства малопрочного карбонатного щебня могут быть улучшены в несколько раз методом импрегнации расплавом серы, что открывает возможность замены им привозного щебня из высокопрочных изверженных пород, в первую очередь, при устройстве оснований автомобильных дорог.

Список литературы

1. Российский статистический ежегодник. 2011 // Стат. сб. Росстат. – М., 2011. – 795 с.
2. Волгушев Н.А., Патуроев В.В. Применение серы для пропитки поровой структуры строительных материалов // Бетон и железобетон, 1976, № 11. – С. 38-39.
3. Газпром просит правительство стимулировать потребление серы // Известия. URL: <http://izvestia.ru/news/501466> (дата обращения 02.11.2012).

4. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 271 с.
5. Патуроев В.В. Полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
6. Воронков М.Г., Татарова Л.А., Трофимова К.С., Верхозина Е.И., Халиуллин А.К. Переработка промышленных хлор и серосодержащих отходов // Химия в интересах устойчивого развития, 2001, № 9. – С. 393-403.
7. Магилатова А.А. Модификация бетонов расплавленной серой // Портал science-bsea. URL: http://www.science-bsea.bgita.ru/2008/magilatova_mod.html (дата обращения 02.11.2012).
8. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. – М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.

Solovyova M.V. – post-graduate student

E-mail: maryavm112@rambler.ru

Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Fomin A.Y. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: fomin-al.78@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

The strengthening of road stone materials with molten sulfur

Resume

The research aim is to increase the physical and mechanical properties of crushed stone from sedimentary carbonate rocks, by impregnating it with molten sulfur to expand the application area.

It was found that as a result of the impregnation of carbonate crushed stone with the molten sulfur there is formed gradient barrier layer with a more dense structure, which prevents water penetration into the pore space of the median «core», which leads to the occurring hydrophobicity and, in turn, provides a decrease in water absorption, and increases frost resistance. The impregnation of the molten sulfur into the pores of crushed stone and its crystallization contributes to changing the properties of the stone – improving hardness, increasing strength (crushability grade) and wear resistance (wearability grade).

As a result of the work it was achieved a significant excess of the physical and mechanical properties of sulfur-impregnated carbonate crushed stone compared to not impregnated. The technical indicators of sulfur-impregnated carbonate crushed stone are at the level of the same of granite crushed stone.

The improvement of construction and technical properties of crushed stone by impregnation with molten sulfur opens the possibility of replacing imported high strength crushed stone from volcanic rocks first of all during constructing roads bases.

Keywords: crushed stone, sulfur, impregnation, capacity and durability.

References

1. Statistical Yearbook of Russia. 2011 // Statistical Compendium Rosstat. – М., 2011. – 795 p.
2. Volgushev N.A., Paturoev V.V. The use of sulfur for the impregnation of the pore structure of the building materials // Concrete and reinforced concrete, 1976, № 11. – P. 38-39.
3. Gazprom requests the Government to encourage the consumption of sulfur // News. URL: <http://izvestia.ru/news/501466> (reference date: 02.11.2012).
4. Busev A.I., Simonova L.N. Analytical chemistry of sulfur. – М.: Nauka, 1975. – 271 p.
5. Paturoev V.V. Polymer concrete. – М.: Stroyizdat, 1987. – 286 p.
6. Voronkov M.G., Tatarova L.A., Trofimov K.S., Verkhosina E.I., Khaliullin A.K. Recycling of industrial chlorine and sulfur-containing waste // Chemistry for Sustainable Development, 2001, № 9. – P. 393-403.
7. Magilatova A.A. Modification of concrete with molten sulfur // Portal science-bsea. URL: http://www.science-bsea.bgita.ru/2008/magilatova_mod.html (reference date 02.11.2012).
8. Bazhenov Y.M. Polymer concrete. – М.: Stroyizdat, 1983. – 472 p.