

УДК 661.2

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: rachel13@list.ru

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: str@mail.ru

Ахметова А.Ю. – студент

E-mail: rachel13@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Утилизация отходов теплоэнергетики в водостойкие композиционные материалы

Аннотация

Разработаны и исследованы технологии пропитки расплавом серы композиционных материалов из крупнотоннажных отходов нефтегазового комплекса и теплоэнергетики. Показано, что использование модифицирующей добавки силиката натрия 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.

Проблема сбора и утилизации отходов производства и потребления является одной из старейших в истории человечества. В настоящее время основной целью обращения с отходами производства является предотвращение их вредного воздействия на здоровье человека и окружающую природную среду. Условия существования и развития жизни на земле определяются экологическими факторами, то есть элементами среды, значительно влияющими на организмы. В настоящее время мировым сообществом в полной мере осознается масштаб угрозы экологического загрязнения земли и атмосферы техногенными отходами. Использование техногенных продуктов в производстве строительных материалов способствует решению следующих основных задач: экономии энергосырьевых ресурсов, утилизации отходов, улучшению экологической обстановки в регионах.

Многотоннажным отходом является сера газонефтеперерабатывающего комплекса. В России значительные количества попутной серы скопились в отвалах нефте- и газоперерабатывающих заводов. В Татарстане ежегодно образуется более 300 т. серных отходов на Минибаевском ГПЗ, свыше 100 тыс. т. серы на Нижнекамском НПЗ.

Среди промышленных отходов одно из первых мест по объемам занимают золы и шлаки от сжигания твердых видов топлива (уголь разных видов, горючие сланцы, торф) на тепловых электрических станциях. Ежегодно в России образуется около 70 млн. т. ЗПО. Существенной проблемой является нахождение путей их применения – многотоннажные золошлаковые отходы тепловых электростанций занимают значительные площади и создают угрозу экологической безопасности Республики Татарстан. Использование их в качестве компонентов силикатных бетонов ограничено ввиду высокопористой структуры получаемых материалов, которая определяет их низкие показатели по водостойкости [1]. Прочность таких материалов также невысока.

Устранить указанные недостатки можно, сформировав на поверхности изоляционный слой из гидрофобного и прочного материала. Одним из эффективных методов повышения стойкости конструкций к различным агрессивным воздействиям среды и, следовательно, повышения их долговечности является уплотнение поровой структуры

строительных материалов пропиткой. Для этой цели используют довольно разнообразные пропиточные композиции. В последнее время большое внимание уделяется изучению технологии пропитки строительных материалов мономерами типа стирола, метилметакрилата и др. [2-3]. Мономеры, применяемые для пропитки бетонов, наряду с положительными свойствами (низкая вязкость, высокая прочность после полимеризации и т. п.) обладают такими отрицательными свойствами, как летучесть, взрывоопасность паров, токсичность, которые в некоторых случаях сильно усложняют практическое применение этого способа. Кроме того, мономеры очень дороги. Дефицитность этих материалов в промышленности ограничивает их использование в строительстве. Поэтому изыскание новых, более дешевых и доступных для строительства пропиточных композиций является важной и актуальной задачей. Одним из решений такой задачи является использование расплава серы для пропитки строительных материалов.

Известны серные композиционные материалы с высокими водостойкими прочностными свойствами [4], а также технологии получения водостойких покрытий путем пропитки в серном расплаве [5]. Таким образом, можно повысить водостойкие и прочностные свойства древесины, керамики, бетона. 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.

- силикат натрия (ГОСТ 13078-81).

Образцы композиций готовили путем смешения исходных компонентов (цемент: песок: ЗПО) в заданных соотношениях и заливкой в формы размером 2х2х6 см. Оптимальным, с точки зрения прочностных свойств материала, является соотношение цемент:наполнитель (песок и ЗПО), равное 1:3.

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

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 159⁰С расплав имеет наименьшую вязкость, обусловленную раскрытием 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 не может проникать в бетон.

При введении модификатора жидкого стекла вязкость серного расплава несколько понижается в широком температурном интервале, что свидетельствует о существовании короткоцепных радикалов и отсутствии полимеризации даже при более высоких температурах. Таким образом, происходит повышение пропитывающей способности

расплава в более широком температурном интервале и на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой.

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

На рис. 1 представлены графики зависимости предела прочности при сжатии исходных образцов без пропитки, пропитанных серой и образцов, пропитанных серой, модифицированных силикатом натрия. По сравнению с исходными образцами из силикатного бетона прочность пропитанных в серном расплаве образцов повысилась. Так, образцы бетона, наполненного песком, имеют прочность при сжатии 32,5 МПа, то есть после пропитки прочность повысилась в 9 раз. Значения прочности при сжатии образцов цемент: ЗПО после пропитки также стали выше ($R_{сж}$ повысилась в 4 раза).

Введение в расплав модифицирующей добавки силиката натрия (жидкого стекла) положительно сказывается на прочностных свойствах конечных материалов. Прочность образцов, содержащих золошлаковые отходы, увеличивается и принимает максимальное значение при содержании ЗПО 66 % (рис. 1). По всей видимости, при этом количестве ЗПО 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.

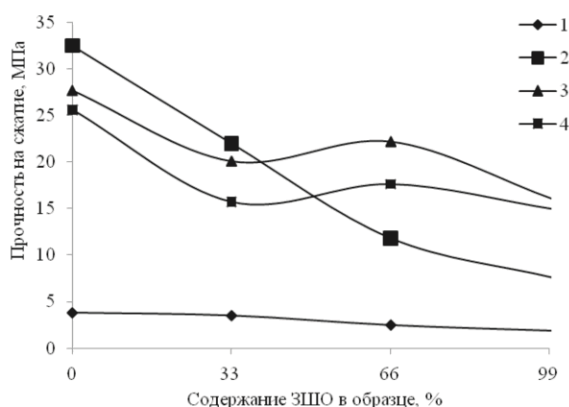


Рис. 1. Зависимость прочности образцов от процентного содержания ЗПО:

1 – без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой;
3 – образцы, пропитанные в $S+Na_2SiO_3$ – 1 %; 4 – образцы, пропитанные в $S+Na_2SiO_3$ – 3 %

На рис. 2 представлены графики зависимости водопоглощения исходных образцов без пропитки, пропитанных серой и образцов, пропитанных серой, модифицированных силикатом натрия.

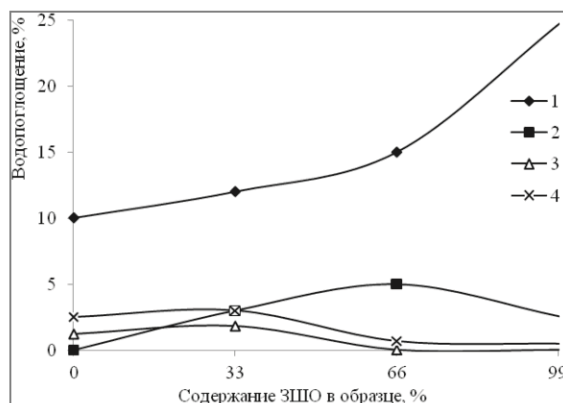


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов от процентного содержания ЗПО:

1 – без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой;
3 – образцы, пропитанные в $S+Na_2SiO_3$ – 1 %; 4 – образцы, пропитанные в $S+Na_2SiO_3$ – 3 %

Можно наблюдать, что при введении модифицирующей добавки – 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.

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.

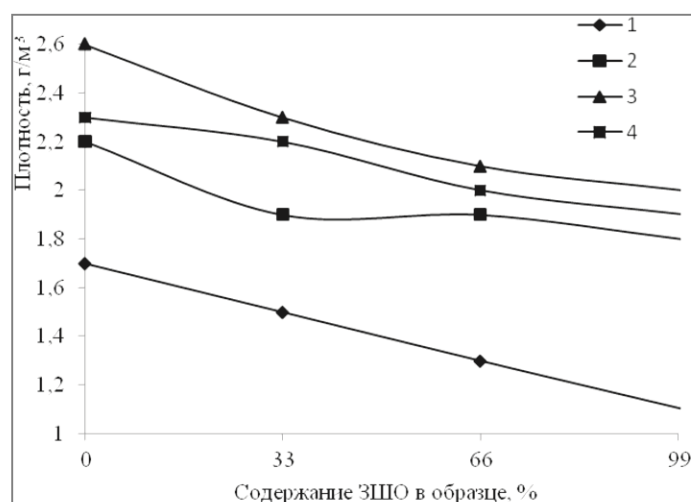


Рис. 3. Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 – без пропитки серой; 2 – пропитанные чистой серой; 3 – образцы, пропитанные в S+Na₂SiO₃ – 1 %; 4 – образцы, пропитанные в S+Na₂SiO₃ – 3 %

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).

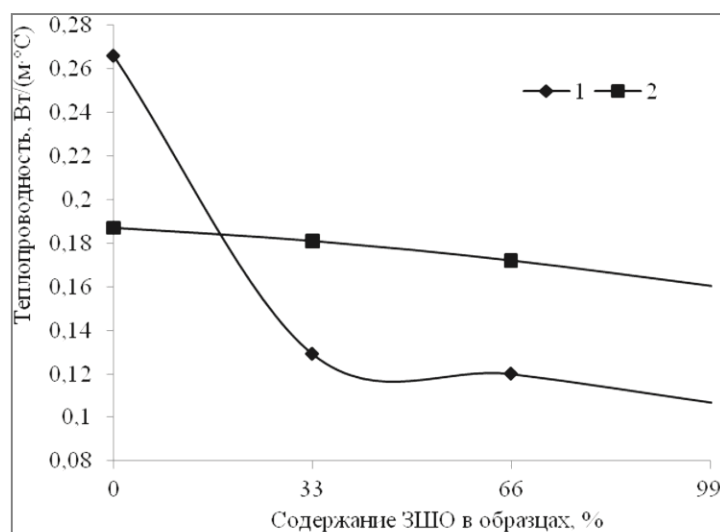


Рис. 4. Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 – образцы, пропитанные в S+Na₂SiO₃; 2 – образцы без пропитки серой

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 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 модификатора – жидкого стекла – уменьшается вязкость серного расплава, происходит повышение пропитывающей способности расплава в более широком температурном интервале, а на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой.

Введение в состав цементного бетона золошлаковых отходов позволяет улучшить теплоизоляционные свойства бетона, что объясняется формированием высокопористой структуры. Такие материалы имеют крайне низкую прочность и высокое значение водопоглощения, что делает их не пригодными для использования в качестве теплоизоляционных материалов в строительстве. Технология получения водостойкого и упрочняющего покрытия на бетоне методом пропитки в серном расплаве, модифицированном Na_2SiO_3 , существенно повышает прочностные, теплоизоляционные и водостойкие свойства материалов, что позволяет расширить область применения разработанных материалов, например, в качестве теплоизоляции в наружных стенах.

Список литературы

1. Ананьев В.М., Левченко В.Н. Использование золы-уноса в качестве добавки при производстве тяжелого бетона // Строительные материалы, 2006, № 11. – С. 32-33.
2. Патуроев В.В. Полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
3. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. – М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.
4. 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.
5. Королев Е.В., Прошин А.П., Хрулев В.Т. Строительные материалы на основе серы. – Пенза-Саранск: Изд-во Морд. ун-та, 2003. – 372 с.

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: rachel13@list.ru

Stroganov V.F. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: str@mail.ru

Akhmetova A.Y. – student

E-mail: rachel13@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Utilization of the heat power wastes in waterproof composite materials

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 impregnation 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.

References

1. Ananyev V.M., Levchenko V.N. The use of fly ash as an additive in the manufacture of heavy concrete // *Stroitelnyye materialy*, 2006, № 11. – P. 32-33.
2. Paturoyev V.V. Polymer concrete. – M.: Stroyizdat, 1987. – 286 p.
3. Bazhenov Yu.M. Concretopolymer. – M.: Stroyizdat, 1983. – 472 p.
4. Yusupova A.A., Akhmetova R.T., Pervushin V.A., Khatsrinov A.I. Improvement of waterresistant of composite materials impregnating of the modified sulfur melt // *Vestnik KTU*, 2011, № 17. – P. 102-106.
5. Korolev E.V., Proshin A.P., Khrulev V.T. Building materials on sulfur base. – Penza-Saransk: Izd-vo Mord. univ., 2003. – 372 p.