



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

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Диргамова Л.Р. – соискатель

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Технология утилизации техногенных золошлаковых и серных отходов при изготовлении силикатных бетонов повышенной прочности

Аннотация

Разработаны технологии композиционных материалов из крупнотоннажных золошлаковых отходов теплоэнергетики повышенной прочности методом пропитки в расплаве серы. Оптимизированы составы материалов. Показано, что использование модифицирующей добавки хлорида титана, улучшающей реологические свойства 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, хлорид титана, теплоизоляционные материалы.

Среди техногенных образований одно из первых мест по объемам занимают отвалы ТЭС, образующиеся на предприятиях топливно-энергетического комплекса при сжигании твердых видов топлива [1, 2]. Они занимают значительные территории, являются источником загрязнения воздушного и водного бассейнов и увеличивают минерализацию грунтовых вод. Количество золошлаковых отходов типовой ТЭЦ составляет порядка 1,6-1,7 млн. т. в год. Если учесть, что около 70 % всей электроэнергии в стране вырабатывается при сжигании твердого топлива, а количество ТЭЦ в стране увеличивается, то рост золошлаковых отходов будет продолжаться. Большой практический интерес представляет исследование возможностей массового использования золошлаковых смесей в качестве заполнителей и наполнителей в бетоны различного назначения [3-5]. Это обусловлено как зерновым и химическим составом, так и физико-механическими характеристиками отходов ТЭЦ. Получаемый бетон имеет пористую структуру и может использоваться как теплоизоляционный материал. Однако он имеет низкие прочностные свойства. Решить вопрос повышения прочностных и эксплуатационных свойств можно использованием пропиточной технологии.

Известно, что обработка пористых строительных изделий пропиточными уплотняющими составами позволяет повысить прочность и плотность материала и, тем самым, продлить срок службы конструкций. Сера, как материал для пропитки, обладает рядом положительных свойств: относительно низкой температурой плавления 112,8-119,3°C, низкой вязкостью расплава ($6,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с), после его кристаллизации достаточной механической прочностью, гидрофобностью, высокой водо- и химстойкостью [6]. Расплав серы способен глубоко проникать в поры различного диаметра, в том числе капилляры, и в процессе кристаллизации, при последующем охлаждении, прочно соединяться с матрицей. При этом образуется конструкционный материал с взаимопроникающей структурой. Движущей силой процесса пропитки является работа адгезии. Скорость пропитки увеличивается с ростом поверхностного натяжения и снижением вязкости жидкости, что наблюдается и в реальных системах. Поскольку с повышением температуры вязкость снижается более интенсивно, чем поверхностное натяжение, нагрев жидкости интенсифицирует ее миграцию в капиллярно-пористое тело. При этом жидкость должна

хорошо смачивать поверхность твердого тела, в противном случае пропитка не происходит. Отсюда следует, что наиболее эффективны для пропитки хорошо смачивающие цементный камень жидкости с высоким поверхностным натяжением и низкой вязкостью.

Использование модификатора, улучшающего реологические свойства серного расплава, позволит добиться глубокого проникновения серы в материал. К таким веществам можно отнести хлорид титана [6-8], который, являясь электрофильным агентом, способствует разрушению связей в серной молекуле, «разбивает» ее на короткие радикалы и влияет, таким образом, на вязкость серного расплава.

Основной целью данного исследования является разработка метода повышения прочности силикатных теплоизоляционных материалов, получаемых при утилизации техногенных золошлаковых и серных отходов.

Расплав серы вблизи температуры плавления – подвижная желтая жидкость, содержит циклические молекулы S_8 и, в незначительной степени, S_n , где $n = 6, 7, 9, 10$; вязкость $0,011 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (120°C), поверхностное натяжение $60,83 \text{ мН/м}$ (120°C). При нагревании выше 120°C циклические молекулы превращаются в полимерные цепи S_m , процесс протекает заметно при $\sim 160^\circ\text{C}$, этой же температуре отвечает максимум ($159,6^\circ\text{C}$); вязкость резко увеличивается от $6,5\cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ (155°C) до $93,3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (187°C); поверхностное натяжение $56,67 \text{ мН/м}$ (150°C). При 187°C расплав темно-коричневого цвета, практически нетекуч. При нагревании выше 187°C цепи разрываются, укорачиваются, жидкость вновь становится подвижной. Таким образом, вязкость серного расплава зависит от длины серных цепочек. Чем больше атомов серы в цепи, тем больше вязкость серного расплава.

При введении модификатора тетрахлорида титана (TiCl_4) понижается энергия связи в серном цикле, ослабляется и разрывается связь между атомами серы [7, 8], в результате чего образуются короткоцепные радикалы, обеспечивающие низкую вязкость и высокую проникающую способность серного расплава.

Исследования показали, что вязкость серного расплава в присутствии TiCl_4 , существенно понижается в температурном интервале от 120 до 160°C . Выше 160°C , вязкость серного расплава начинает незначительно увеличиваться. Это подтверждает наше предположение, что TiCl_4 способствует формированию в серном расплаве более коротких (S_4 и S_6) радикалов, обеспечивающих низкую вязкость по сравнению с чистым серным расплавом, в котором радикалы представлены, главным образом, S_8 .

Образцы цементного бетона, с различным содержанием ЗШО в составе смеси (33, 66, 100 % масс.), были пропитаны в серном расплаве и в расплаве с содержанием 1 % и 5 % модификатора тетрахлорида титана. Оптимальным временем пропитки было выбрано время 60 мин, температурой пропитки – $130\text{-}150^\circ\text{C}$.

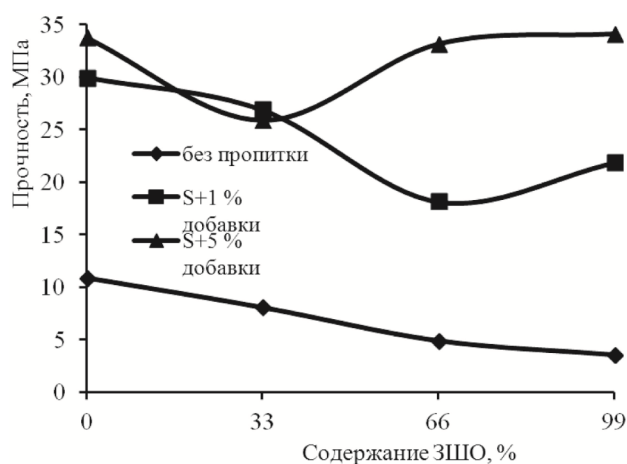


Рис. 1. Прочность при сжатии образцов бетона при различных условиях пропитки и процентном содержании ЗШО

На рис. 1 представлены графики зависимости предела прочности при сжатии исходных образцов цементного бетона без пропитки и образцов, пропитанных в модифицированном серном расплаве.

Результаты испытания по определению прочности на сжатие показывают, что прочность образца цементного бетона с высоким содержанием ЗШО уменьшилась вдвое в сравнении с образцом чистого цементного бетона, что обусловлено увеличением пористости материала.

По сравнению с исходными образцами цементного бетона прочность пропитанных в серном расплаве повысилась в 3 раза.

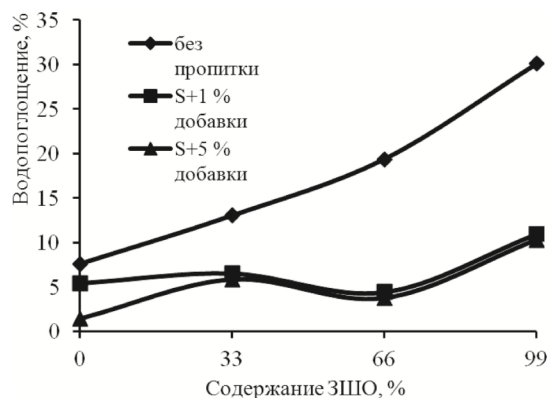


Рис. 2. Водопоглощение образцов бетона при различных условиях пропитки и процентном содержании ЗШО

С увеличением количества золошлаковых отходов в составе бетонной смеси (рис. 2), водопоглощение увеличивается, что объясняется образованием большого количества открытых пор при введении золошлаковых отходов в бетонную смесь.

Водопоглощение образцов, пропитанных в модифицированном серном расплаве, уменьшилось в 2,5 раза по сравнению с непропитанными образцами, поскольку сера проникла в поры образцов, заполнив пустоты, и создала защитный слой, тем самым в несколько раз увеличив водостойкие свойства исходного и модифицированного бетона.

Испытания на теплофизические свойства (рис. 3) показали незначительное уменьшение теплопроводности образцов с повышением в них доли золошлаковых отходов с 0,3493 до 0,1152 Вт/м²С – для образцов цементного бетона и с 0,155 до 0,1392 Вт/м²С для образцов пропитанных серным расплавом.

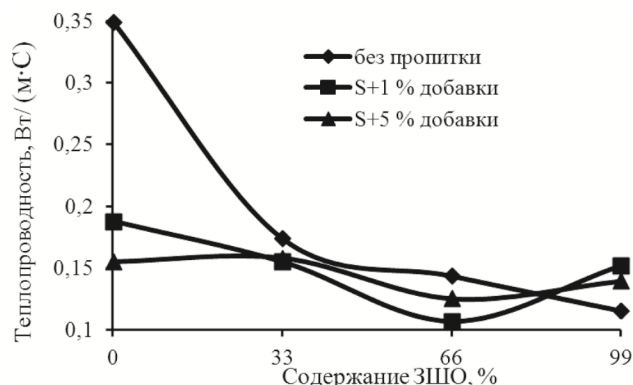


Рис. 3. Зависимость теплопроводности образцов бетона от процентного содержания ЗШО

При исследовании структуры образцов цементных бетонов, пропитанных в модифицированном серном расплаве, выявлено, что пропитка прошла на глубину до 500 мкм, а не по всему объему, как ожидалось. Это обусловлено, по всей видимости, тем, что при добавлении модификатора в расплав происходит процесс быстрого гидролиза тетрахлорида титана с образованием $TiO\cdot nCl_3$, $Ti(OH)_2Cl_2$, $Ti(OH)_4$, титанил хлорида или метатитановой кислоты. Продукты гидролиза, откладываясь на поверхности образцов, затрудняют процесс проникновения атомов серы в структуру цементного камня.

Рентгенофазовый анализ поверхностного слоя образца показал, что он состоит в основном из кристаллических фаз – ромбической серы, гипса CaSO_4 , сульфида кальция CaS , силикатов и алюминатов кальция Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3\text{AlFeO}_2$, этрингита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, пропитка образцов в модифицированном хлоридом титана серном расплаве существенно повышает прочностные свойства бетонных образцов с ЗШО при сохранении теплофизических свойств, что позволяет расширить область применения бетонов, содержащих золошлаковые отходы, и использовать их в качестве теплоизоляции в наружных стенах.

Список библиографических ссылок

1. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачева А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал, 2011, № 4. – С. 16-18.
2. Путилин Е.И., Цветков В.С. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС. – М.: Изд-во Союздорнии, 2003. – 60 с.
3. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов. – М.: Стройиздат, 1989. – 342 с.
4. Ананьев В.М., Левченко В.Н. Использование золы-уноса в качестве добавки при производстве тяжелого бетона // Строительные материалы, 2006, № 11. – С. 32-33.
5. Иванов И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.
6. 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.
7. Юсупова А.А., Порфирьева Р.Т., Хацринов А.И., Первушин В.А., Бараева Л.Р. Технология кремнеземсодержащих материалов с применением активаторов // Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 8. – С. 291-298.
8. Yusupova A.A., Shamov A.G., Porfiryeva R.T., Pervushin V.A., Hatsrinov A.I. Titanium Tetrachloride as Electrophilic Activator in the Technology of Inorganic Polysulfides // International Journal of Quantum Chemistry, 2011, v. 111, № 11. – P. 2575-2578

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

E-mail: medvedevaga79@mail.ru

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

E-mail: rachel13@list.ru

Stroganov V.F. – doctor of chemical science, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Dirgamova L.R. – researcher

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

The sulfur and ash wastes utilization technology in silicate concretes production

Resume

Of man-made structures is one of the first places on the volume occupied by TES dumps produced by enterprises of fuel and energy complex. They occupy large areas, are a source of air and water pollution. Great practical interest is the use of slag mixtures as insulating concrete aggregates. However, the last one have low mechanical properties. The impregnating technology using can solve the issue of increasing strength and performance properties.

The treatment of porous building products impregnation sealing compositions allows to increase the strength and density of the material and thereby extend the life of structures. Molten

sulfur can penetrate into pores of various diameters in the crystallization process and the subsequent cooling is firmly connected with the matrix. This forms a structural material with an interpenetrating structure. Use of a modifier which improves the melt rheological properties of the sulfur, would allow to achieve deep penetration into the material of sulfur. Such substances can include titanium chloride, which reduces the viscosity of the sulfur melt.

It is shown that in comparison with the initial samples impregnated cement concrete strength in the modified sulfur melt increased 3 times, water absorption decreased by 2,5 times, there was a slight decrease in thermal conductivity of the samples.

Thus, impregnation of the samples in the modified sulfur melt titanium chloride significantly improves the mechanical properties of concrete specimens with ASW while maintaining thermal properties, which allows to extend the scope of concrete.

Keywords: composite materials, sulfur, ash and slag wastes, titanium chloride, heatproof materials.

Reference list

1. Vatin N.I., Petrosov N.I., Kalacheva A.I., Lakhtinen P. The use of ash wastes in building // *Engineering-building journal*, 2011, № 4. – P. 16-18.
2. Poutilin E.I., Tsvetkov V.S. The review of russian and foreign experience of using of the hard heat burning wastes. – M.: Soyuzdornii, 2003. – 60 p.
3. Gorlov Yu.P. The insulating materials technology. – M.: Stroyizdat, 1989. – 342 p.
4. Ananyev V.M., Levchenko V.N. The ashes using as addings in hard concrete technology // *Building materials*, 2006, № 11. – P.32-33.
5. Ivanov I.A. The light concretes with heatpowers ashes using. – M.: Stroyizdat, 1986. – 136 p.
6. Yusupova A.A., Akhmetova R.T., Pervushin V.A., Hatsrinov A.I. The increasing of waterproof of composite mayerials by impregnation in modified sulfur melt // *The gerald of Kazan technological university*, 2011, № 17. – P. 102-106.
7. Yusupova A.A., Porfiryeva R.T., Hatsrinov A.I., Pervushin V.A., Baraeva L.R. Siliconecontaining composite materials technology with activators using // *The gerald of Kazan technological university*, 2010, № 8. – P. 291-298.
8. Yusupova A.A., Shamov A.G., Porfiryeva R.T., Pervushin V.A., Hatsrinov A.I. Titanium Tetrachloride as Electrophilic Activator in the Technology of Inorganic Polysulfides // *International Journal of Quantum Chemistry*, 2011, V. 111, № 11. – P. 2575-2578.