

УДК 691.335

Вязущие на основе технической серы и золошлаковых отходов

**Г.Е. Нагибин*, Р.А. Назиров, С.С. Добросмыслов,
Е.Н. Федорова, В.Е. Задов, В.А. Шевченко**
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 10.08.2013, received in revised form 14.08.2013, accepted 02.09.2013

В статье представлены результаты по получению и исследованию бетонов на основе серного вяжущего. В качестве модификаторов для серного вяжущего предложены высококальциевые зольные отходы ТЭЦ Красноярского края. Проведены исследования поведения серного вяжущего при нагреве, определены прочность и морозостойкость серобетонов. Показано, что использование зольных отходов позволяет получать низкопористые и однородные по структуре материалы с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: сера, бетон, зольные отходы, прочность, морозостойкость.

Введение

Россия добывает огромное количество цветных металлов, нефти и газа, при этом в виде побочного продукта переработки образуются сопоставимые количества элементарной серы, освоить которые химическая промышленность не в состоянии [1].

С точки зрения физических характеристик сера – это твердое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух модификаций: α -ромбическая (плотностью $2,07 \text{ г/см}^3$) и β – моноклинная (плотностью $1,97 \text{ г/см}^3$). Температура плавления серы зависит от соотношения фаз и в технической литературе принимается равной $106,8^\circ\text{C}$. При нагревании выше 120°C циклические молекулы превращаются в полимерные цепи, при 160°C данный процесс начинает интенсифицироваться [2].

Развитие направления по использованию технической серы для получения сероасфальтов и серобетонов в настоящее время является одной из актуальных задач по получению строительных материалов нового поколения [3].

Серобетоны обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая прочность на сжатие и изгиб [4, 5], химическая стойкость, высокая морозостойкость, низкое водопоглощение и водонепроницаемость [6]. Существенным недостатком серных композиций выступает их низкая термостойкость (свыше 120°C). Кроме того, при твердении серы наблюдается значительное изменение объема, обусловленное фазовым переходом серы из жидкого состояния в твердое, и изменение плотности фаз [7]. Ввиду того что наиболее интенсивное охлаждение происходит

с поверхности, внутри образцов образуются скрытые от визуального контроля полости, существенно снижающие физико-механические свойства серобетонов.

Использование различных химических модификаторов позволяет стабилизировать серное вяжущее. На сегодняшний день предложен ряд добавок, из которых наиболее эффективными, по литературным данным, является дициклопентадиен (ДЦПД) [8], дорожный битум [9], полистирол и стирол [10], этилиденнорборнен [11], позволяющие снизить негативные последствия уменьшения объема при фазовых переходах и температуру размягчения серных композиций. Однако стоимость и токсичность большинства модификаторов высока и их использование в составе серных композиций существенно затрудняет применение серобетонов в промышленном и гражданском строительстве.

Значительно увеличить прочность затвердевшей серы можно путем введения высокодисперсных наполнителей в виде уже готовых продуктов: портландцемента, тонкомолотой извести, песка или отходов промышленности, например золы-уноса. В работах [12, 13] в качестве упрочняющего наполнителя для серобетонов применяли низкоосновные (низкокальциевые) золы. Получено серозольное вяжущее, имеющее прочность 26,7 МПа и водопоглощение около 1,0 % [13].

В настоящей статье приведены результаты исследований серозольных композиций, в которых в качестве модификатора использована высококальциевая зола-унос, являющаяся отходом топливно-энергетического комплекса Красноярского региона. Использование высококальциевых зольных отходов ТЭЦ Красноярского края позволит решить одновременно две проблемы – получение высокопрочного, морозостойкого и дешевого строительного материала и утилизация золошлаковых отходов.

Материалы и методы исследований

Для проведения исследований были использованы следующие материалы: техническая сера ГМК «Норильский никель», зола-унос Красноярской ТЭЦ-1, отсеивы дробления Березовского карьероуправления (БКУ).

Качественный анализ кристаллических фаз в образцах проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α излучение, $\lambda=0,15406$ Å), диапазон съемки по 2θ от 10 до 65° с шагом 0,07°. Химический состав определяли методом химического анализа по ГОСТ 5382-91. Содержание основного продукта технической серы и сопутствующих химических соединений определялось методом рентгено-флуоресцентной 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 рентгенофазового анализа показали, что техническая сера ГМК «Норильский никель» представляет собой α -модификацию. Присутствие других примесей не обнаружено, по-видимому, из-за их малой концентрации в пробах. Согласно РФС, в той же самой пробе содержание примесей не превышает 0,7 % – в основном это оксиды магния и натрия, элементарный фтор.

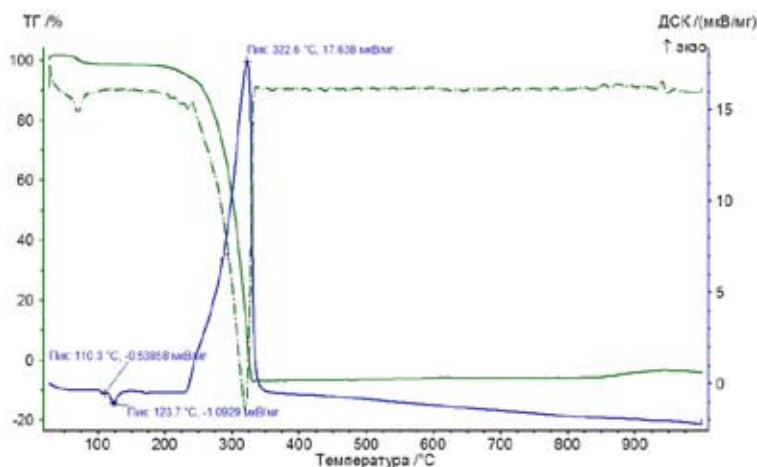


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа (воздух) пробы серы ГМК «Норильский никель»

На рисунке 1 приведены результаты синхронного термического анализа пробы серы ГМК «Норильский никель».

В интервале температур от 100 до 400 °C наблюдается несколько термических эффектов. Эндотермический эффект при $T = 110,3$ °C обусловлен фазовым переходом из α - в β -серу. Второй эндотермический эффект при $T = 123,7$ °C соответствует плавлению серы.

В интервале температур 213–370 °C наблюдается экзотермический эффект, который сопровождается резкой потерей массы. Наблюдаемый эффект является результатом наложения двух процессов: испарения серы (эндо-) и окисления её в присутствии кислорода (экзо-). Второй процесс выступает определяющим при потере массы и получении суммарного экзотермического результата.

В результате проведенных комплексных исследований установлено, что сера ГМК «Норильский никель» соответствует продукту марки 9920 согласно ГОСТ 127.1-93 «Сера техническая».

Рентгенофазовый анализ золы-уноса Красноярской ТЭЦ-1 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-уноса представлен в табл. 1. Результаты термического анализа золы-уноса приведены на рис. 2.

На кривой ДСК наблюдаются небольшие эндоэффекты при $t = 750$ °C, относящиеся к разложению кальцита и сопровождающиеся уменьшением массы образцов. Обращает на себя внимание низкая температура диссоциации карбоната кальция в сравнении с природным. Это обстоятельство обусловлено образованием в пробах золы так называемого вторичного карбоната кальция в результате последовательной гидратации оксида кальция и карбонизации портландита при хранении проб золы на воздухе. На кривой ДСК наблюдаются незначительные эндоэффекты, сопровождающиеся потерей массы и указывающие на присутствие незначительного количества (около 0,31 %) гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Согласно расчетам, проведенным по

Таблица 1. Химический состав золы-уноса

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CaO _{св}	ППП
% масс.	52,64	7,43	6,79	21,02	5,53	0,38	0,34	0,37	0,28	4,56	5,58

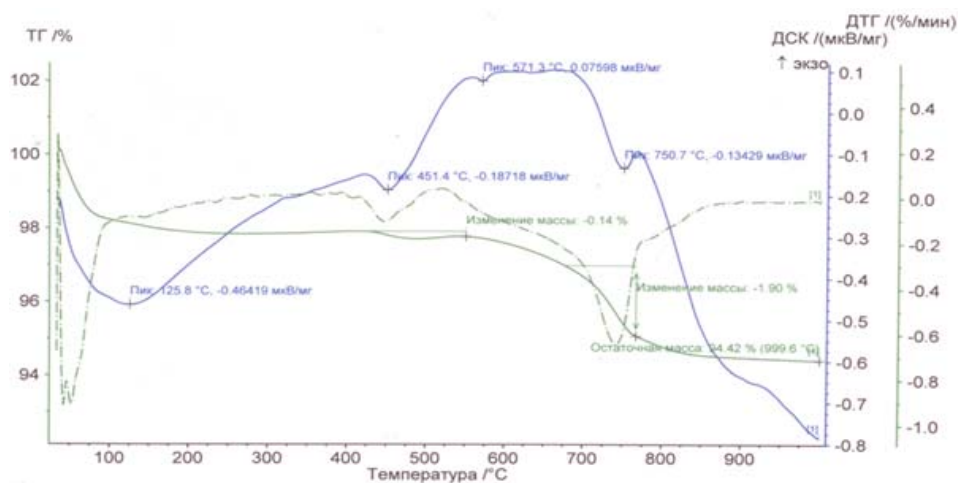


Рис. 2. Термограмма золы-уноса

термограммам, содержание CaCO₃ в золе-уносе составляет 4,54 %. Таким образом, свободный оксид кальция (CaO_{св}) в исследуемых золах находится в двух формах: непосредственно в виде оксида кальция CaO и портландита Ca(OH)₂. С течением времени CaO_{св} гидратируется и карбонизируется при взаимодействии с влагой и CO₂, содержащимися в воздухе. Экзотермические эффекты на кривых ДСК в области температур 400–600 °C, сопровождающиеся уменьшением массы образцов, указывают на процесс окисления незначительного количества органических веществ, присутствующих во всех пробах золы-уноса.

Изготовление и методы испытаний образцов серных композиций

В качестве вяжущего компонента для серобетонов выбрана композиция сера-высококальциевая зола-уноса.

Образцы изготавливали следующим образом. Серу расплавляли при постоянном перемешивании в сушильном шкафу при температуре 150 °C. Затем добавляли предварительно разогретую до 140 °C золу-унос и снова перемешивали.

Для изготовления мелкозернистых бетонов после получения однородной массы вяжущего дополнительно вводили разогретый до 140 °C заполнитель, представляющий собой отсеvy дробления обычного гравия при получении щебня. Полученные таким образом смеси укладывали в металлические формы размером 70x70x70 мм и вибрировали на стандартной виброплощадке. Свойства серобетонов были определены по следующим методикам: плотность – по ГОСТ 12730; прочность – по ГОСТ 10180; водопоглощение и параметры пористости – по ГОСТ 12730; морозостойкость – по ГОСТ 10060.2-95.

Результаты и обсуждение

На рисунке 3 приведены фотографии микроструктуры затвердевшей серы (а) и серозольного вязущего (б). Как можно отметить, использование высокоосновной золы позволяет получить материал с более однородной структурой.

В составе вязущего сера является связующим материалом – матрицей, в которой распределены твердые и прочные частицы золы. Из рисунка 4 видно, что с введением в расплав серы золы прочность на сжатие возрастает, достигая максимального значения в композиции, состоящей из 60 масс. % серы и 40 масс. % золы-уноса. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению прочности материала. Условно можно выделить три зоны:

1. В первой зоне составы имеют избыток серы, что приводит к образованию так называемой плавающей структуры. Зерна наполнителя находятся на значительном расстоянии друг от друга. Объем тонкодисперсного наполнителя значительно меньше, чем объем серы.

2. Во второй зоне – зоне максимальных значений прочности – объем серы сопоставим с объемом тонкодисперсного наполнителя.

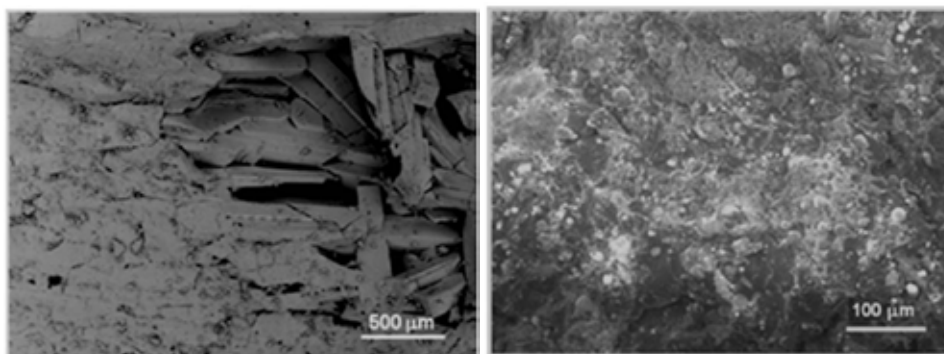


Рис. 3. Фотографии микроструктуры (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7001F): а) кристаллы серы без наполнителей; б) композиция 60 % сера и 40 % зола-унос

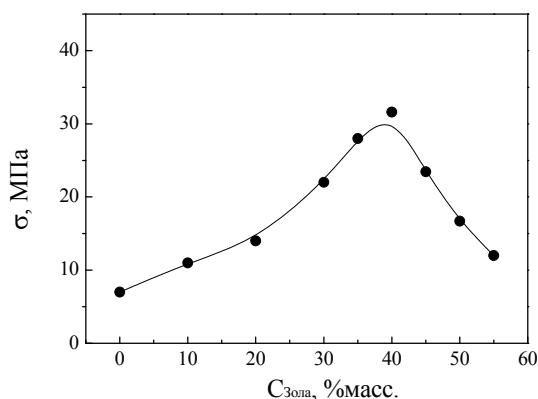


Рис. 4. Зависимость предела прочности на сжатие серного вязущего от массового содержания наполнителя – золы-уноса

3. В третьей зоне при превышении оптимальных значений содержания наполнителя в составе серного вяжущего нарушается сплошность его структуры, возрастают пористость, неоднородность, что приводит к резкому снижению прочностных показателей.

Использование щелочных и щелочно-земельных компонентов позволит получить не только механически более однородную структуру серной матрицы, но также химически связать некоторую часть серы. Содержащийся в высококальциевой золе свободный оксид кальция способен при прокаливании реагировать с элементарной серой с образованием «кальциевой серной печени»:



При избытке серы сульфиды и сульфиты образуют полисульфиды и полиитионаты [14]:



Для CaS_x известны соединения с $x = 1, 2, 4, 5$ [15]. Соединения, содержащие несколько атомов серы, могут быть распределены в серной матрице, изменяя ее механические свойства.

Протекание химических реакций 1, 2a и 2б способствуют существенному улучшению физико-механических характеристик серных композиций [16].

Для промышленной эксплуатации необходимо оценить влияние температуры на физико-механические характеристики серобетонов. Предполагаемый интервал рабочих температур для серобетонов и сероасфальтобетонов составляет от минус 40 до 60 °С.

Анализ поведения серных вяжущих при нагреве является необходимым для определения температурного интервала экологически безопасной эксплуатации, где не происходит выделения серосодержащих летучих соединений. Данные исследования также представляют интерес с технологической точки зрения для определения оптимальных температурно-временных условий варки серобетонов.

Для исследования динамики изменения массы и выхода летучих соединений образцов серного вяжущего при нагреве проводился термический и масс-спектрометрический анализы.

Результаты термического анализа серозольного вяжущего состава 60 масс. % серы и 40 масс. % золы-уноса приведены на рис. 5.

При температурных испытаниях образец на серозольном вяжущем химически относительно устойчив до температуры 151,2 °С. При этом наблюдается постепенный прирост массы образца примерно на 1,49 % за счет окисления серы, продукты окисления, имеющие кислотный характер (SO_2 и SO_3), очевидно, реагируют с щелочными компонентами золы с образованием сульфитов, тиосульфатов и сульфатов кальция. При дальнейшем нагревании процесс окисления с выделением сернистого газа SO_2 (m/z 64) усиливается и масса образца снижается. При температуре 182,5 °С интенсивность выделения SO_2 резко возрастает, о чем свидетельствует увеличение ионного тока для частицы с отношением m/z 64 от $2,3 \cdot 10^{-12}$ А до $2,6 \cdot 10^{-11}$ А при 200 °С. Общая убыль массы образца составила 1,4 % от исходной массы (рис. 5).

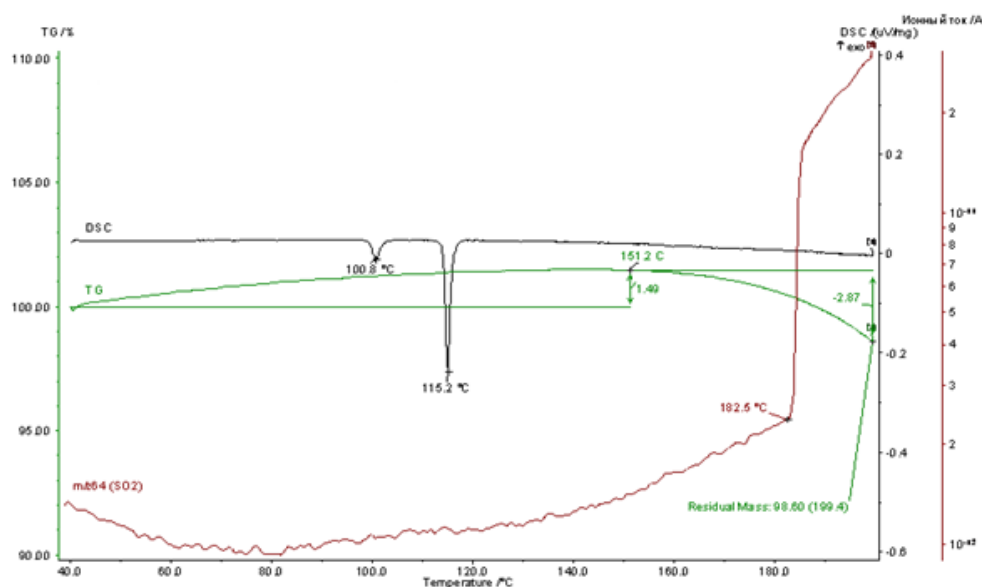


Рис. 5. Динамика изменения массы и выхода летучих соединений при нагреве образцов серозольного вяжущего

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

При использовании серозольного вяжущего происходит увеличение температуры начала газовыделения (рис. 5) по сравнению с технической серой (рис. 1). Данный эффект объясняется тем, что происходит взаимодействие сернистого газа (SO_2) с оксидом кальция (CaO):



Соответственно, на начальном этапе нагрева высококальциевые золы препятствуют выделению сернистого газа. Данным эффектом объясняется увеличение массы при нагреве до 182 °С.

Таким образом, использование высококальциевой золы в качестве наполнителя позволяет уменьшить выделение летучих при приготовлении серобетонов в результате связывания части выделяемых газов щелочными компонентами зол.

Для определения эксплуатационных характеристик исследуемых материалов на основе серного вяжущего модифицированного высокоосновой золой, были изготовлены образцы серобетонов. В качестве заполнителей были использованы отсеvy дробления. Оптимальные прочностные характеристики серобетонов достигались при массовой концентрации заполнителя около 67 %.

Температурные испытания проводились на образцах оптимального состава: 19,7 масс. % серы и 13,2 масс. % золы-уноса и 67 масс. % отсеvy дробления. Исследования прочностных характеристик серобетонов в температурном интервале от минус 40 до 80 °С показывают, что

Таблица 2. Прочность серобетона оптимального состава при различных температурах

Температура, °С	-40	-20	0	20	40	60	80
Прочность, МПа	44,8	45,7	45,2	45,6	45,2	44,7	45,3

Таблица 3. Морозостойкость серных бетонов оптимального состава

Число циклов замораживания-оттаивания	Прочность, МПа образцов		Потеря прочности, %	Марка по морозостойкости
	До испытаний	После испытаний		
300	45,2	43,8	3,1	Не менее F300

существенных изменений прочности в указанном интервале не происходит (табл. 2), что позволяет использовать конструкции из серобетона при строительстве большинства объектов.

Водопоглощение образцов серобетона не превышало 0,35 %, что объясняется низкой пористостью полученных образцов и гидрофобностью серы.

Для исследования морозостойкости образцы загружали в морозильную камеру при температуре минус 18 ± 2 °С так, чтобы расстояние между образцами, стенками контейнеров и вышележащими полками было не менее 50 мм. Продолжительность одного цикла замораживания при установившейся температуре в камере минус (18 ± 2) °С составляла не менее 4 ч.

Образцы после выгрузки из морозильной камеры оттаивали в камере оттаивания при температуре плюс (18 ± 2) °С и относительной влажности (95 ± 2) %. Продолжительность одного цикла оттаивания составляет не менее 4 ч. Через 2-4 ч после проведения соответствующего числа циклов образцы испытывались на сжатие по стандартной методике. Результаты испытаний по морозостойкости серобетонов приведены в табл. 3.

Высокая морозостойкость серных бетонов обусловлена гидрофобностью серы и низкими, менее 1 %, пористостью и водопоглощением.

Заключение

Проведены исследования серного вяжущего, полученного на основе технической серы и золы-уноса Красноярской ТЭЦ-1.

Использование высококальцевой золы в качестве модификатора для серного вяжущего позволяет получать низкопористые и однородные по структуре материалы с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Содержащийся в высококальцевых золах свободный оксид кальция в виде СаО способствует упрочнению структуры за счет химического взаимодействия с серой.

Исследованы прочностные характеристики серобетонов в температурном интервале от минус 40 до 80 °С. Показано, что существенных изменений прочности в указанном интервале температур не происходит.

Проанализировано поведение образцов серного вяжущего при нагреве. Установлено, что в климатически обоснованном температурном эксплуатационном интервале серосодержащие

материалы экологически безопасны. Выделение сернистого газа начинает происходить при температурах выше 130 °С. При температурах свыше 180 °С наблюдается интенсивное выделение сернистого газа. Данные факторы следует учитывать при разработке режимов и условий варки серобетонов и сероасфальтобетонов.

Показана возможность уменьшения количества выделяемых при приготовлении серобетона газов в результате их связывания щелочными компонентами высококальциевой золы.

Список литературы

- [1] *Лакеев С.Н., Карчевский С.Г., Майданова И.О. и др.* // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 2. С. 15-24.
- [2] *Кнуняц, И.Л. Зефиоров Н.С., Кулов Н.Н.* Химическая энциклопедия в 5 томах. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4. 11-12 с.
- [3] Pat. 2612473 (2006). Canadian // С. А. 2007.
- [4] Пат. 40411 НРБ. // РЖХ. 1989. 19С526Пб.
- [5] *Кухаренко Л.В., Личман Н.В., Никитин И.В.* // Строительные материалы. 2005. №8. С. 38-40.
- [6] *Mohamed A.M.O., El Gamal M.* // Proceedings of the 8th UAE University Annual Conference, 2007.
- [7] *Прохоров А.М., Алексеев Д.М., Балдин А.М.* Физическая энциклопедия. М.: Научное издательство, 1996. Т. 4. 704 с.
- [8] *Currell B.R., Williams A.J., Mooney A.J., Nash B.J.* // J.R. West. Washington: American Chemical Society, 1975. P. 117.
- [9] *Сыроежко А.М., Бегак О.Ю., Федоров В.В. и др.* // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 3. С. 506-511.
- [10] *Максимов Т. В., Черезов С. В., Лексин Ю. В. и др.* // Высокомолекулярные соединения Сер. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 825-831.
- [11] *Easterbrook E.K.* // XXII IUPAC Macromolecular Reprint, 1971. Vol. II. P. 712.
- [12] *Личман Н. В.* // Строительные материалы. 2009. № 12. С. 75-77.
- [13] *Личман Н. В.* // Инженерно-строительный журнал. 2011. № 8. С. 29-34.
- [14] *Реми Г.* Курс неорганической химии М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963. 921 с.
- [15] *Лякишев Н.П., Алисова С.П., Банных О.А.* Диаграммы состояний двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. 993 с.
- [16] Кулешов В.Г. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. М., 1979. 17 с.
- [17] Медведева Г.А. Автореферат ... канд. техн. наук. М., 2006. 16 с.

Sulfur Concrete with Ash Waste

**Gennady E. Nagibin, Rashit A. Nazirov,
Sergei S. Dobrosmyslov, Elena N. Fedorova,
Vladimir E. Zadov and Valentina A. Shevchenko**
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Result for synthesis and researching concrete base on sulfur is shown in this work. Sulfur concrete was modified ash waste from thermal power station of Krasnoyarsk with a high concentration of calcium oxide. Sulfur concrete was investigated during heating and strength and frost resistance was measured. Sulfur concrete with ash waste has low porosity, high physic mechanical and performance properties.

Keywords: sulfur, concrete, ash waste, strength, frost resistance.
