



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ И ПОЛИСУЛЬФИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ



2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ
И ПОЛИСУЛЬФИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2019



УДК 661.249.097.6
ББК 35.20
НЗ4

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

*д-р хим. наук, проф. Е. В. Сагадеев
д-р техн. наук, проф. А. В. Корнилов*

**Авторы: А. А. Юсупова, Р. Т. Ахметова,
Г. А. Медведева, А. И. Хацринов, Л. Р. Бараева**

НЗ4 Научные основы технологии неорганических сульфидов и полисульфидов с использованием электрофильных активаторов : монография / А. А. Юсупова [и др.]; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. техн. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 120 с.

ISBN 978-5-7882-2619-4

Представлены материалы по техногенным отходам и методам их утилизации, сведения по основным методам переработки отходов серы, производства хлорида бария и теплоэнергетики в композиционные материалы строительного назначения. Описаны исследования по разработке таких материалов и технологии, предложенные авторами.

Предназначена для широкого круга специалистов, занимающихся вопросами защиты окружающей среды и утилизации отходов, а также будет интересна бакалаврам, обучающимся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» (профиль «Технология неорганических веществ»), магистрам, обучающимся по программам 18.04.01 «Технология неорганических веществ и материалов» и 18.04.01 «Химия и технология неорганических веществ и материалов», а также аспирантам, проходящим обучение по программе 18.06.01 «Технология неорганических веществ».

Подготовлена на кафедре технологии неорганических веществ и материалов.

**УДК 661.249.097.6
ББК 35.20**

ISBN 978-5-7882-2619-4

© Юсупова А. А., Ахметова Р. Т., Медведева Г. А.,
Хацринов А. И., Бараева Л. Р. 2019
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2019



Содержание

Введение.....	4
1. Техника и технология переработки серных отходов	5
1.1. Сера: нахождение в природе, физические и химические свойства. Электрофильная активация серы.....	5
1.2. Серные бетоны. Технологии переработки серы в серные бетоны	14
2. Получение серобетонов из серных отходов нефтегазового комплекса и золошлаковых отходов теплоэнергетики в присутствии активатора хлорида алюминия	18
2.1. Зависимость свойств серных композиций от состава в системах «сера : золошлаковые отходы»	18
2.2. Исследование композиций состава «сера–золошлаковые отходы – хлорид алюминия».....	22
3. Цементные бетоны с использованием отходов теплоэнергетики, пропитанные в серном расплаве в присутствии активатора хлорида фосфора (III)	33
3.1. Исследование влияния хлорида фосфора (III) на вязкость серного расплава	37
3.2. Исследование эксплуатационных свойств цементных бетонов совместно с ЗШО, пропитанных в модифицированном серном расплаве	40
3.3. Физико-химические исследования структуры и свойств полученных композиций	43
4. Применение серных отходов нефтегазового комплекса в пропиточных технологиях при получении теплоизоляционных материалов с применением модификатора тетрахлорида титана.....	52
4.1. Исследование эксплуатационных свойств цементных бетонов совместно с ЗШО, пропитанных в модифицированном серном расплаве	56
4.2. Исследование структуры цементного бетона и защитного покрытия.	61
4.3. Пропиточные технологии с применением серных отходов нефтегазового комплекса при получении теплоизоляционных материалов	66
5. Радиационно-защитные силикатные и серные бетоны на основе отходов химического производства хлорида бария и золошлаковых отходов ТЭЦ.....	71
5.1. Радиационно-защитные бетоны и технологии их изготовления с применением промышленных отходов.....	72
5.2. Серные бетоны на основе отходов химического производства хлорида бария и золошлаковых отходов ТЭЦ.....	86
Заключение	109
Список использованной литературы.....	110



Введение

Утилизация отходов, образующихся в результате деятельности предприятий химической промышленности и представляющих угрозу для человека и окружающей среды своим токсическим воздействием, является актуальной экологической и технико-экономической проблемой в ряде регионов России и за рубежом. Количество производимой продукции растет с каждым годом, а следовательно, будет увеличиваться количество отходов. Производство материалов с применением дешевых отходов серы увеличивается, что является экономически обоснованным. Высокая плотность и прочность камня вяжущего на основе серы также позволяют использовать их при получении бетонов, эксплуатируемых в агрессивных средах.

Так, существенной проблемой является нахождение путей применения многотоннажных золошлаковых отходов тепловых электростанций, которые отвлекают значительные площади и создают угрозу экологической безопасности Республики Татарстан. Отвальные золошлаковые отходы (ЗШО) представляют собой доступное дешевое и недефицитное сырье.

Переработка отходов промышленности и теплоэнергетики в строительные композиционные материалы – один из эффективных и экономически обоснованных путей их применения. К тому же это помогает утилизировать отходы производств, которые накапливаются в больших количествах в отвалах, а также придавать новые свойства материалам.

В этой связи очень важной является разработка научных основ технологии неорганических сульфидов и полисульфидов с использованием электрофильных активаторов, которые обеспечили бы формирование высоких прочностных и эксплуатационных свойств и долговечность материалов.

Рассмотренные в монографии примеры использования электрофильных активаторов в технологии серобетонов с применением различных отходов являются попыткой авторов представить основы комплексного подхода в решении проблемы утилизации различных техногенных продуктов основных производств нефтехимического комплекса, теплоэнергетики и органического синтеза.

1. ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРНЫХ ОТХОДОВ

1.1. Сера: нахождение в природе, физические и химические свойства. Электрофильная активация серы

Сера – элемент 6-ой группы Периодической системы элементов с электронной конфигурацией $3s^2 3p^4$. Типичный неметалл. В природе сера встречается в виде самородной серы, в виде пиритов, сульфидов цинка, сульфатов бария и кальция. Крупнейшие месторождения элементной серы находятся в Канаде, США, Испании, Германии, Польше и др. В России значительные месторождения серы локализованы на Камчатке и Курильских островах, небольшие – на Урале. Кроме того, сера присутствует в углях, нефти и газах. Содержание серы в газе составляет до 7 %.

До недавних пор сера была дефицитным и дорогим материалом, поскольку извлечение ее из недр по методу Фраша (путем подземной выплавки и подъема на поверхность под давлением) было технически сложным. В настоящее время сера в России, Казахстане и некоторых нефтегазодобывающих странах стала крупнотоннажным и недорогим продуктом, поскольку образуется как побочный компонент при очистке сернистой нефти.

По объему производства серы в мире Россия занимает 3-е место (10 % от мирового объема выпуска). США и Канада производят 26 и 20 % мирового объема выпуска серы соответственно [1].

На протяжении последних трех лет в России наблюдается подъем производства серы технической газовой (в целом). В 2017 г. было произведено 6 318 699 т серы технической газовой (в целом), что на 3,6 % выше объема производства предыдущего года.

В ряде регионов России – Астраханской области, Татарстане производство серы как побочного продукта нефтегазопереработки и других производств становится столь значительным (миллионы тонн в год), что эффективная ее утилизация стала важной технико-экономической и экологической проблемой. И это несмотря на то, что сера и ее соединения используются в производстве 88 из 150 важнейших химических продуктов.

Основными потребителями серы в настоящее время являются химическая и шинная промышленность. Однако объемы образующейся серы значительно перекрывают их потребности.

Российский рынок серы продолжает развиваться. Вопросы, много лет стоявшие перед игроками рынка, медленно, но верно решаются: альтернативные способы использования серы в сегменте строительных и дорожно-строительных материалов набирают обороты.

Строительство – самая материалоемкая отрасль народного хозяйства, поэтому оно является главным потребителем различных видов крупнотоннажных отходов, в том числе серы. Сера обладает рядом положительных химических и физико-механических свойств: гидрофобность, высокие вяжущие свойства, нетоксичность в твердом состоянии, химическая стойкость, высокая адгезия к пористым материалам, низкая вязкость расплава и хорошая пропитывающая способность.

Известно множество циклических молекул серы с числом атомов, равным 6; 7; 8; 10; 12; 18; 20 и т. д., которые при нормальных условиях достаточно стабильны. Стабильность циклических молекул серы при нормальных условиях определяется сравнением длины связи, валентного угла и двухгранного угла, т. е. определяются напряженностью цикла [2]. Наименее напряженная и, следовательно, наиболее стабильная и распространенная среди них – циклооктасера (S_8).

В естественных условиях сера находится в твердом состоянии, твердость по шкале Мооса – 1–2. Теплопроводность серы незначительна, коэффициент теплопроводности чистой ромбической формы (S_α) при температуре 0 °C составляет 0,208 Вт/м·К [3]. Сера диамагнитна, плохо проводит электрический ток, является хорошим изолятором. Удельное электрическое сопротивление ее при нагреве снижается и составляет при 20 °C – $1,19 \cdot 10^{17}$; 110 °C – $7,39 \cdot 10^{12}$; 130 °C – $2 \cdot 10^{10}$; 300 °C – $2,8 \cdot 10^8$ Ом·см, температурный коэффициент линейного расширения составляет $\alpha = 7,4\text{--}8,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при температуре 40 °C.

В воде и в кислотах сера практически нерастворима, но хорошо растворима в сероуглероде, толуоле, бензине, безводном аммиаке и других органических растворителях.

Твердая фаза существует в двух основных кристаллических формах: ромбической S_α и моноклинной S_β . Обе формы серы образованы восьмичленными циклическими молекулами S_8 . Ромбическая сера – лимонно желтого цвета, с плотностью 2,03–2,09 г/см³ и температурой плавления 112,8 °C. Моноклинная сера – медно-красного цвета с плотностью 1,98 – 1,99 г/см³ и температурой плавления 119,6 °C.

S_β образуется при медленном нагревании S_α выше $94,4\text{ }^\circ\text{C}$, а при обычных условиях переходит в S_α .

При температуре $112,8\text{ }^\circ\text{C}$ твердая ромбическая сера переходит в расплав, который состоит из смеси модификаций S_λ , S_π и S_μ , соотношение между которыми зависит от температуры. При этом в расплаве наблюдается равновесие: $S_\lambda \leftrightarrow S_\pi + S_\mu$. Расплав серы представляет собой легкоподвижную жидкость, вязкость которой изменяется с повышением температуры, достигая минимума при $155\text{ }^\circ\text{C}$ ($6,5 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$) и максимума при $187\text{ }^\circ\text{C}$ ($93,3 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$) (рис. 1.1).

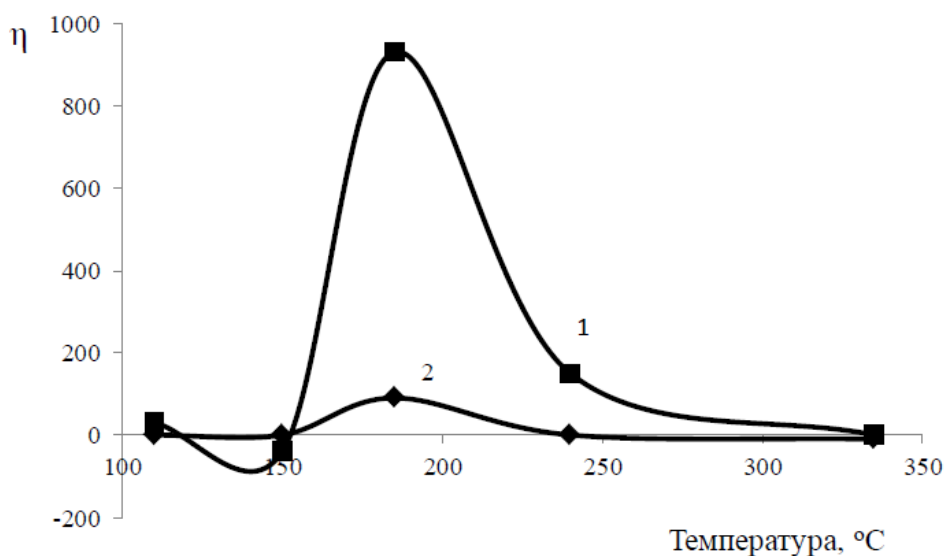
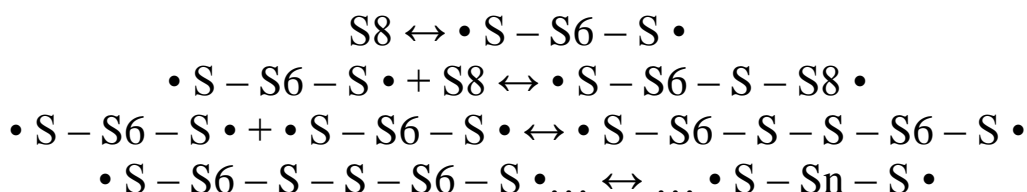


Рис. 1.1. Зависимость вязкости расплава серы от температуры: 1 – вязкость (Пз); 2 – вязкость (Па·с)

При температуре выше $157\text{ }^\circ\text{C}$ расплав серы буреет, а при $187\text{ }^\circ\text{C}$ становится вязкой темно-коричневой массой. При дальнейшем повышении температуры вязкость массы снижается, а около $300\text{ }^\circ\text{C}$ расплав вновь становится легкоподвижным вплоть до точки кипения — $444,6\text{ }^\circ\text{C}$. Изменение вязкости расплава серы объясняется изменением молекулярной структуры и взаимным превращением ее модификаций, происходящим при нагревании [4].

При $120\text{--}159\text{ }^\circ\text{C}$ расплавленная сера преимущественно состоит из стабильных циклических молекул (S_λ). Выше $159\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разрыв восьмичленных колец на распавшиеся бирадикалы $\cdot\text{S}\cdot$. Последние рекомбинируются или атакуют еще не кольцевые молекулы, образуя зигзагообразные полимерные цепи:



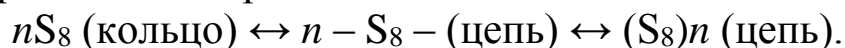
Длинные цепи имеют бирадикальную структуру. Ионная структура маловероятна, хотя есть мнение о возможности образования линейных диполей [5].

Полимеризация серы возможна при условии $\Delta G < 0$. При $\Delta G > 0$ возможна лишь деполимеризация. Это означает, что активированная, разорвавшаяся случайным или неслучайным образом цепь распадается до мономера. Процесс полимеризации циклической серы эндотермичен и термодинамически разрешен лишь при температурах, которые выше некой предельной температуры, называемой в этом случае нижней предельной. С повышением температуры степень полимеризации линейной серы и, следовательно, вязкость расплава уменьшаются, что связано с термической деструкцией (разрывом) цепей, однако относительное содержание полимерной формы серы практически не изменяется [5].

Простейший способ получения полимерной серы (S_μ) – резкое охлаждение расплава. При этом образуется эластичная, каучукоподобная сера. Однако, являясь метастабильным аллотропом, полимерная сера с течением времени при нормальных условиях реверсирует в кристаллические модификации с образованием циклических молекул.

Образование устойчивой циклической молекулы S_8 связано с взаимодействием конечного атома серы цепи предпочтительно с восьмым атомом серы вследствие теплового движения. Такое «скручивание» цепей в восьмичленные кольца приводит к тому, что все они превращаются в стабильные циклические молекулы.

Обратимый переход циклы–цепи в расплаве серы обусловлен полимеризационно-деполимеризационным равновесием. Каждый из актов полимеризации циклов обратим, поэтому конечный результат процесса определяется термодинамикой:

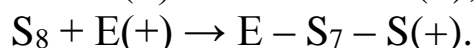
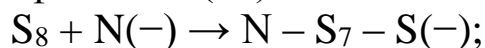


В твердом состоянии сера сравнительно инертна. При нагревании становится химически активной, вступает в реакцию с галоидами (кроме йода), с водородом в обычных условиях не соединяется. С металлами сера образует сульфиды и полисульфиды. Причиной, обуславливающей стремление атома серы к образованию суль-



фидов, является его способность достраивать s^2p^4 -конфигурацию до более устойчивой с минимальным запасом энергии – s^2p^6 . Эта особенность атома серы также определяет образование групп с ковалентными связями S_n в полисульфидах.

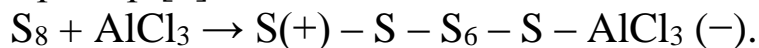
Наличие неподеленных электронных пар и вакантных 3d-орбиталей определяет ее способность к активации под действием нуклеофильных (N^-) и электрофильных (E^+) агентов:



Образующиеся полисульфидные цепочки обладают гораздо большей реакционной способностью, чем относительно устойчивые циклические молекулы S_8 . По этой причине названные типы реагентов могут служить катализаторами реакций элементной серы.

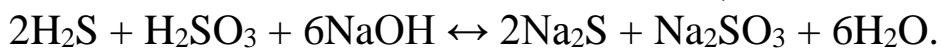
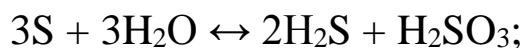
В присутствии нуклеофильных агентов многие реакции протекают в более мягких условиях. Нуклеофильная атака на молекулу серы приводит к раскрытию кольца S_8 и образованию диполярной частицы.

Электрофильную атаку молекул S_8 можно проиллюстрировать их взаимодействием с кислотами Льюиса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 , $FeCl_3$, $SbCl_3$, SbF_5), например [5]:

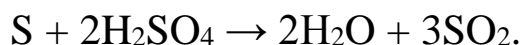


Сера образует сульфиды водорода с общей формулой H_2S_n . При нагревании сера реагирует с хлором. С бромом образует только S_2Br_2 . Йодные серы неустойчивы. При взаимодействии серы с азотом образуются полимерные нитриды серы – политиазилы общей формулы $(SN)_x$, представляющие собой вещества с высокой электро- и теплопроводностью.

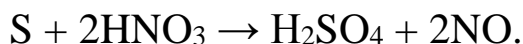
В растворе щелочей сера реагирует следующим образом:



С сульфидами сера образует полисульфиды, которые, разлагаясь под действием кислот, образуют тонкодисперсную товарную серу. С соляной кислотой сера не реагирует, в то же время реагирует с серной и азотными кислотами при высоких температурах. С концентрированной кислотой реакция серы протекает при температуре 300 °C по формуле

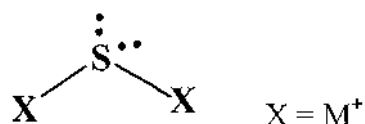


Сера вступает в химическое взаимодействие с азотной кислотой по следующему уравнению:



Сульфиды – соединения серы с электроположительными металлами и неметаллами. Сульфиды бывают основными (например, Na_2S), кислотными (например, B_2S_3) и амфотерными (например, Al_2S_3).

Причиной, обуславливающей стремление атома серы к образованию сульфидов, является его способность достраивать s^2p^4 -конфигурацию до более устойчивой с минимальным запасом энергии s^2p^6 . Эта способность определяет значительную долю ионных связей в сульфидах и образование групп с ковалентными связями S_n в полисульфидах. У серы в сульфидах имеются неподеленные пары электронов; графически сульфид можно представить в следующем виде:



Координация сульфида в этом случае – тетраэдрическая.

Для сульфидов s-элементов – щелочных и щелочноземельных металлов – характерна ионно-ковалентная связь с преобладанием ионной. Сульфиды щелочных металлов образуются с большим выделением тепла, что объясняется локализацией валентных электронов металлов рядом с атомами серы. Это приводит к сильной поляризации группировок из атомов металла и атомов серы и обуславливает полупроводниковые свойства сульфидов щелочных металлов. Сульфиды щелочных металлов имеют ионные кристаллы (типа NaCl).

Полисульфиды – соли полисероводорода, отвечающие формулам $\text{Me}_2^{+1}\text{S}_n$, Me^{+2}S_n , $\text{Me}_2^{+3}\text{S}_n$. Образование их связано со способностью атома серы при достройке s^2p^4 - до s^2p^6 -конфигурации образовывать ковалентносвязанные группировки S_n . При этом происходит обособление групп атомов серы и атомов металла, что вызывает ослабление связи металл–сера и уменьшение температуры плавления. Полисульфид-ион имеет цепочечное строение, причем длины связей S–S в полисульфидах (207 Å) отличаются от длин промежуточных связей (216 Å).

Полисульфиды – довольно устойчивые соединения, неустойчивость возрастает с увеличением содержания в них серы. На воздухе, в присутствии влаги и при нагревании протекает реакция диспропорционирования. Полисульфиды могут быть как окислителями, так и вос-



становителями. Их можно получить взаимодействием сульфидов металлов с серой, синтезом их элементов, реакцией между сульфидом аммония и солью металла, разложением тиосульфата и т. д. [7].

Многие исследователи [8–16] отмечают, что твердую серу нельзя рассматривать как однородный материал, а следует в большей степени считать композиционным материалом, в котором часть аллотропов выполняет роль наполнителя, а другая – связующего. С позиций теории прочности композиционных материалов под действием нагрузки компонент с более низким модулем упругости (полимерная сера) деформируется и перераспределяет нагрузку на высокомодульный компонент (кристаллические модификации), что объясняет повышение прочности серы. Уменьшение полимерной модификации S_m ниже определенной концентрации приводит к снижению прочности серы.

Однако, являясь метастабильным аллотропом, с течением времени при нормальных температурах полимерная сера реверсирует в кристаллические модификации с образованием циклических молекул. Для предотвращения этого процесса в состав серных материалов обычно вводят различные модифицирующие добавки – стабилизаторы серы. Изменяя количество модифицирующих добавок, можно направленно изменять свойства серного расплава, получая при твердении материал, характеризующийся широкой гаммой физико-механических свойств.

По мнению большинства исследователей [17], основной механизм действия стабилизаторов серы заключается в том, что они или продукты их термического разложения присоединяются к концам полимерной цепи, «насыщают» свободные валентности и обрывают процесс полимеризации. Образующаяся низкомолекулярная полимерная сера характеризуется более высокой термостабильностью по сравнению с высокомолекулярной.

Для получения серного связующего, имеющего высокие показатели прочности и стойкости в агрессивных различных средах, а также для проведения эффективного подбора вида и количества модифицирующей добавки необходимо знать, какое влияние оказывает модификатор на свойства серы.

Процесс взаимодействия модифицирующей добавки с расплавом серы можно условно разделить на два этапа:

- 1) растворение модифицирующей добавки в расплаве серы;
- 2) химическое взаимодействие добавки с серой.

При совмещении добавки с расплавом серы происходит постепенное растворение модификатора. Образование раствора – это самопроизвольный процесс, который сопровождается убылью свободной энергии Гиббса и продолжается до образования насыщенного раствора.

Одновременно с процессом растворения добавки идет ее химическое взаимодействие с серой. Это приводит к образованию термостабильной полимерной серы, которая во многом определяет эксплуатационные свойства серного связующего. Химическое взаимодействие между серой и добавкой уменьшает концентрацию раствора, что приводит к дополнительному растворению добавки.

Процесс химического взаимодействия серы с модифицирующей добавкой аналогичен процессу серной вулканизации каучуков и протекает в две стадии:

- 1) перевод серы в реакционно-способную форму в результате термического разложения при температурах выше 140 °С;
- 2) химическое взаимодействие серы с добавкой.

Перевод серы в реакционно-способную форму происходит в результате раскрытия кольца циклооктасера S_8 . На скорость этой реакции значительное влияние оказывают температура и наличие электрофильных, нуклеофильных реагентов и свободных радикалов. Повышение температуры значительно увеличивает скорость образования и длину полимерных цепочек. Так, при температуре 112 °С средняя длина цепочек полимерной серы составляет 16 атомов, а при 152 °С – 131 атом [18].

Температура полимеризации серы может быть смещена при добавлении различных веществ. Так, добавка к расплаву серы 2 % циклогексасеры приводит к снижению температуры на 10 °С в течение 15 мин, а добавление термически стабильных серосодержащих кольцевых соединений типа тритиана или тиацетальдегида повышает ее до 200 °С [18]. Механизм химического взаимодействия добавки с серой зависит от природы модифицирующей добавки.

Присоединение добавок к сере способствует образованию низкомолекулярных полимерных цепочек, обладающих более высокой термостабильностью по сравнению с высокомолекулярными.

Интересны изменения, которые претерпевает сера, если медленно нагревать ее до кипения. При температуре 159,4 °С почти все свойства жидкой серы претерпевают изменения. Плотность, поляризуемость, сжимаемость, электропроводность, поверхностное натяжение и

многие другие свойства изменяются при переходе через эту температуру. Наиболее значительное изменение претерпевает вязкость. При 117 °С вязкость чистой серы составляет 0,011 Па·с. С увеличением температуры вязкость жидкой серы сначала уменьшается, достигая минимума при 155 °С (0,0065 Па·с). Начиная с 158 °С, жидкая сера буреет, вязкость ее увеличивается и при 187 °С достигает максимального значения – 93,3 Па·с. В этом состоянии жидкая сера практически полностью теряет текучесть. При дальнейшем повышении температуры вязкость серы снижается, а при 400 °С она становится равной 0,16 Па·с. Такое аномальное изменение вязкости связано с изменением молекулярного строения серы. При обычной температуре она состоит из восьмиатомных кольцевых молекул S_8 , которые при температуре 155–160 °С начинают разрываться, что ведет к снижению вязкости. Затем кольцевые атомы возникающих открытых структур соединяются друг с другом, образуя длинные цепи из нескольких тысяч атомов S_∞ . Это сопровождается резким повышением вязкости. Дальнейшее нагревание ведет к разрыву цепей, вследствие чего вязкость уменьшается. Изменение атомной структуры молекул серы приводит и к изменению цвета расплава. При плавлении сера сначала представляет собой легкоподвижный расплав желтого цвета, при дальнейшем нагревании она превращается в вязкую темно-коричневую массу, а при 300 °С вновь становится жидкой, оставаясь по цвету темно-коричневой [17].

В парах серы с увеличением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2 \rightarrow S$. При 800–1400 °С пары серы состоят главным образом из молекул S_2 , при 1700 °С – из атомов.

Сера является типичным неметаллом, ее атомы имеют шесть валентных электронов. Степени окисления серы равны –2; 0; +2; +4; +6. Известны соединения серы со всеми элементами, кроме s- и p-элементов восьмой группы периодической системы. При низкой температуре сера сравнительно инертна. При высоких температурах непосредственно взаимодействует со многими элементами, кроме йода, азота, золота, платины, иридия и инертных газов. При 280 °С она горит в кислороде, а при 360 °С – на воздухе с образованием SO_2 и SO_3 .

Сера реагирует со многими органическими соединениями. В реакции с насыщенными углеводородами протекает их дегидрирование. Реакция серы с олефинами имеет большое практическое значение, так как ее используют для вулканизации каучука. В воде сера



практически нерастворима, очень плохо растворяется в спирте и эфире. Хорошо растворяется в сероуглероде и скипидаре. Чистая сера не ядовита [17].

В настоящее время сера используется в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Основными ее потребителями являются химическая (производство серной кислоты) и шинная промышленность (вулканизирующий агент в производстве шин). Из возможных потребителей серы можно было бы назвать также сельское хозяйство (средства борьбы с болезнями растений, кормовые добавки), производство удобрений, горючих и взрывчатых веществ, красителей, люминофоров и медицинских препаратов.

Свойства твердой серы и ее расплава вполне позволяют применять ее в качестве вяжущего для приготовления мастик, бетонов, а также пропиточного материала. Сера обладает стойкостью к воздействию агрессивных сред (растворов кислот и солей), водостойкостью, что говорит о возможности получения на ее основе химически и водостойких композиционных материалов широкого назначения, примерами которых являются серные бетоны и серные цементы.

1.2. Серные бетоны. Технологии переработки серы в серные бетоны

В литературе описано [6, 7, 19–26] значительное количество технологий неорганических сульфидных и полисульфидных веществ и материалов из растворов. Для регулирования свойств материалов, получаемых из серных расплавов, применяют модифицирующие добавки [6, 7, 19, 20], в качестве которых используют различные неорганические [19, 20] и органические соединения [22, 23]. Использование модифицирующих добавок является одним из наиболее распространенных приемов управления свойствами серных строительных материалов.

В зависимости от функционального назначения модифицирующие добавки подразделяют на: пластифицирующие [25, 26], стабилизирующие [27]; газо- и воздухововлекающие [28], добавки, повышающие огнестойкость серных материалов [29], добавки, повышающие биостойкость серных строительных материалов и т. д.

В качестве пластификаторов наиболее часто используют нафталин, парафин, дициклопентадиен, тиокол, резиновую крошку и др.

По данным ряда исследователей [30] эти добавки, кроме пластификации серобетонных смесей, способствуют удалению воздуха, повышают прочность, снижают хрупкость и предотвращают кристаллизацию серы при охлаждении. Улучшение свойств сульфидных материалов при введении пластификаторов объясняется следующим образом. В результате взаимодействия серы с добавками (или продуктами их распада) образуется некоторое количество пластической или полимерной (полисульфидной) серы, которая по сравнению с кристаллическими модификациями обладает более высокой деформативностью, прочностью на растяжение, большей адгезией к заполнителям и меньшими внутренними напряжениями при переходе из вязкожидкого состояния в твердое (на 60 %). Количество полимерной серы можно регулировать температурой расплава, временем изотермической выдержки, видом и содержанием стабилизирующего агента. Получение полимерной серы 100 % чистоты – это трудоемкий и энергоемкий с технологической точки зрения процесс. Как показали исследования [31], для получения материала с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами достаточно иметь серу с 40–60 % содержанием полимерной модификации.

Образующаяся в результате приготовления серного материала полимерная модификация серы с течением времени при комнатной температуре реверсирует в кристаллические модификации, что приводит к снижению физико-механических и эксплуатационных свойств материалов. Для предотвращения этого процесса используют различные стабилизирующие добавки: красный фосфор, йод, их смесь, селен, полуторный сульфид мышьяка, дициклопентадиен, тиokol, гексахлорпаракилол и др. Согласно существующему в настоящее время мнению большинства исследователей роль стабилизаторов заключается в том, что они (или продукты их распада) взаимодействуют с серой, присоединяясь к концам полимерной цепи, насыщают свободные валентности, обрывают процесс полимеризации и превращают материал в сшитый полимер. Это приводит к резкому снижению скорости деполимеризации.

Для получения теплоизоляционных серных материалов вводят различные газо- и воздухоовлекающие добавки, которые представляют карбонаты в сочетании с неорганическими кислотами. Введение этих добавок позволяет существенно снизить среднюю плотность изготавливаемого материала.



При изготовлении серосодержащих материалов в качестве наполнителей широко используются различные модификации кремнезема: песок (α -кварц) и богатый удельной поверхностью аморфный кремнезем (силикагель, аэросил). В настоящее время в литературе отсутствует информация о химическом взаимодействии компонентов в материалах на основе кремнеземсодержащих наполнителей.

Разработана [32] технология получения композиционных материалов вибрированием с пригрузом по аналогии с заводской технологией цементных бетонов. Заполнитель перемешивают с молотой серой, затем осуществляют формование путем вибрирования под пригрузом $50\text{--}500\text{ г/см}^2$, после чего изделие подогревается в течение 1–3 ч, прочность достигаемая при сжатии с использованием заполнителя гранита и молотого кварцевого песка, – $50\text{--}80\text{ МПа}$.

Известна технология [33], в которой молотый песок с удельной поверхностью $2000\text{ см}^2/\text{г}$ и дисперсную технологическую серу перемешивают в мешалке принудительного действия в течение 4 мин. Уплотнение сухой смеси производится в формах на лабораторном вибростоле с амплитудой колебаний $0,4\text{ мм}$ и частотой 50 с^{-1} с пригрузом $500\text{--}1000\text{ г/см}^2$. После уплотнения формы со свежесформованными образцами прогревают в течение 3 ч при $140\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, а после остывания производят распалубку форм. Продолжительность прогрева (1–3 ч) определяется размером частиц изделия и обеспечивает расплавление молотой серы по всему сечению изделия, равномерное ее распределение с образованием тонких склеивающих пленок между заполнителями.

Серные материалы могут быть использованы при строительстве гидротехнических сооружений, устройств коррозионных покрытий и при других видах строительства, где требуются повышенная прочность, водонепроницаемость, коррозионная стойкость и др.

Подобная композиция для изготовления строительных изделий и конструкций [34] содержит (% мас.): сера – 18–29, кварцевая мука – 11,5–13; термолитовый щебень, отход производства целлюлозы – целлофот – 0,8–1,5; кварцевый песок – остальное. Свойства: прочность при сжатии до 65 МПа , водопоглощение – 2,3–2,8 %.

Состав для серных бетонов, подверженных кислотной и солевой агрессии, включает связующее – техническую серу или серосодержащие отходы, заполнитель и наполнитель. В качестве крупного заполнителя используют щебень или песок, а в качестве наполнителя – тонкодисперсные материалы с крупностью зерен не более $0,15\text{ мм}$.

В литературе имеются данные о радиационнозащитных композициях. Так, известна композиция для изготовления строительных изделий материалов для защиты от ионизирующих излучений [35], содержащая, % мас.: сера – 14–16, отход производства свинцового оптического стекла с удельной поверхностью 2000–2200 см²/г – 28–42 (наполнитель), тот же отход с размером частиц 0,6–1,5 мм – остальное (заполнитель). Свойства: плотность – 4060–4390 кг/см³, прочность при сжатии – 41–45 МПа, водопоглощение за 24 ч – 0,45–0,54 %. Особенности технологии: в расплавленную при 150–160 °С серу вводят нагретый до 140–150 °С наполнитель. Смесь перемешивают до однородности массы. Затем вводят нагретый до 140–150 °С заполнитель, смесь перемешивают 10–15 мин, выдерживают при 150–160 °С, укладывают в формы и вибрируют 10–15 с. После охлаждения в течение 30–40 мин вынимают из форм.

Радиационно-защитные свойства серного бетона могут быть значительно повышены введением в его состав различных высокоплотных металлических заполнителей. Как видно из табл. 1.1, серные бетоны, изготовленные на металлических заполнителях, характеризуются малым расходом серного связующего [36].

Таблица 1.1

Составы серных бетонов на металлических заполнителях

Компоненты	Состав бетона, % мас.		
	1	2	3
Сера	7,55	8,53	9,5
Модифицирующая добавка	0,45	0,47	0,5
Наполнитель–песок	14,0	15,0	17,0
Смесь металлических заполнителей	78,0	76,0	73,0



2. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОБЕТОНОВ ИЗ СЕРНЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА И ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРА ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Разработка технологий серных композиционных материалов актуальна ввиду того, что указанные материалы обладают рядом ценных свойств: прочностью, стойкостью к истиранию, водонепроницаемостью, кислотостойкостью и т. д. Производство серных композиций с применением дешевой серы становится выгодным с экономической точки зрения.

Производство природной и вторичной серы непрерывно возрастает. В ряде стран (Россия, Канада, Польша) производство постепенно превышает ее потребление, что приводит к значительному снижению стоимости. Поскольку доля дешевой попутной серы – отхода нефтегазового комплекса – увеличивается, производство материалов с ее применением становится экономически обоснованным.

Золошлаковые отходы также являются ценным и дешевым техногенным продуктом, поскольку использование их в строительных материалах существенно улучшает прочностные и эксплуатационные свойства последних. Они широко используются в качестве добавок в технологии цементов, бетонов и других силикатных материалов. Однако до сих пор практически не рассматривалась возможность получения серных композиций с использованием золошлаковых отходов ТЭЦ, модифицированных электрофильными активаторами. На наш взгляд, такие композиционные материалы должны обладать более высокими механическими свойствами, водостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам. Такие технологии позволили бы значительно снизить себестоимость готового продукта, решить экологическую проблему в регионе и улучшить другие технико-экономические показатели.

2.1. Зависимость свойств серных композиций от состава в системах «сера – золошлаковые отходы»

Известно, что в композиционных строительных материалах значительную площадь контакта со связующим благодаря большой удельной поверхности имеют наполнители. Первой стадией взаимодействия вяжущего и минерального наполнителя является смачивание

вяжущим поверхностям минеральных материалов. Поэтому при получении серных композиций основное структурообразование происходит на стадии перемешивания расплавленной серы с наполнителем. При этом на поверхности последнего в процессе остывания серы формируются более однородные кристаллы, размеры которых значительно меньше, чем в объеме свободной серы без наполнителя. При оптимальной степени наполнения практически вся сера переходит в более однородное мелкокристаллическое состояние. Уменьшение кристаллов серы обуславливает не только увеличение прочности серного вяжущего и формирование оптимальной толщины пленки вокруг зерен наполнителя, но и образование более интенсивных связей связующего с поверхностью наполнителя, поэтому важное значение имеют исследования, направленные на установление структурных превращений на контактной зоне связующих с наполнителями различной природы.

Серная композиция представляет собой оптимально подобранную смесь расплава серы и тонкомолотого наполнителя, способную при охлаждении образовывать прочное камневидное тело. От свойств и количества композиции во многом зависят физико-механические и эксплуатационные свойства серных композиционных материалов, поэтому они должны обладать оптимальными физико-механическими свойствами.

Наиболее важным свойством серных композиций, характеризующим качество сформировавшейся структуры, является прочность, которая при прочих равных условиях зависит от физико-механических характеристик компонентов и интенсивности физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз.

В качестве наполнителя использовали золошлаковые отходы с удельной поверхностью $2890 \text{ см}^2/\text{г}$. Первостепенным структурообразующим фактором является содержание наполнителя, введение которого приводит к изменению прочности серных композиций. На рис. 2.1 представлены экспериментальные данные зависимости прочности при сжатии системы от соотношения компонентов серы:ЗШО при различных технологиях. Компоненты ЗШО являются химически активными к сере и обеспечивают большой прирост прочности.

Из рис. 2.1 мы видим, что все экспериментальные кривые имеют экстремум, т. е. необходима оптимизация соотношения серы:ЗШО.

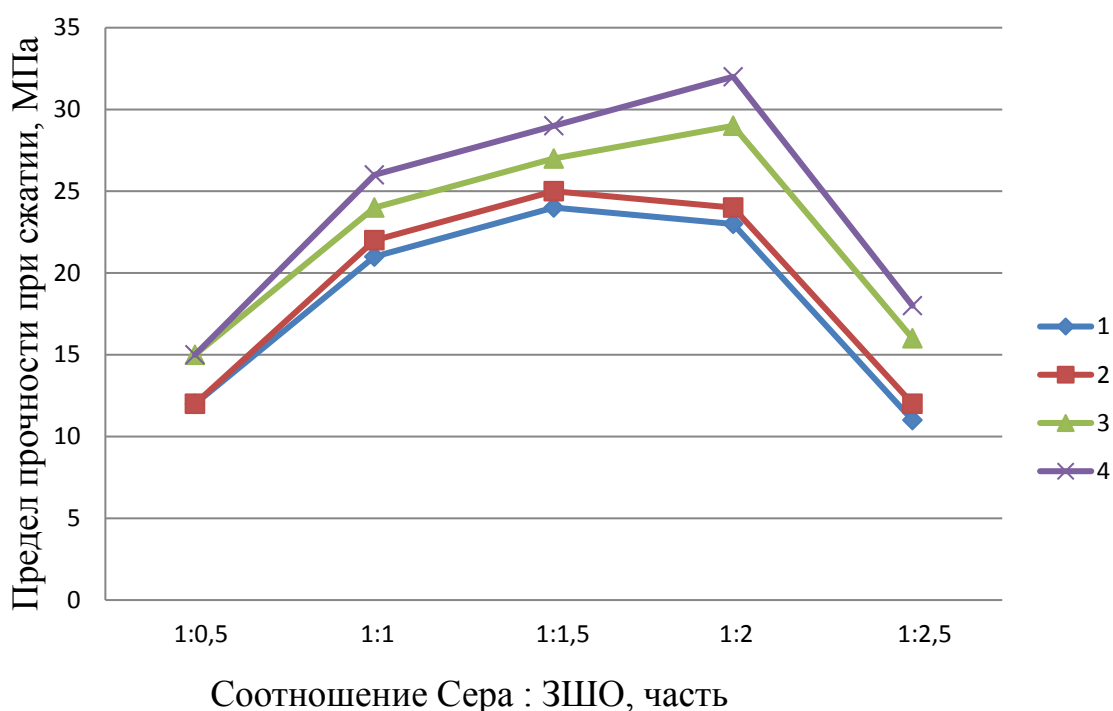


Рис. 2.1. Предел прочности при сжатии серо-золошлаковых композиций при различных соотношениях компонентов и времени синтеза: 1, 3 – 30 мин; 2, 4 – 60 мин, полученных виброукладкой (кривая 1;2) и прессованием (кривая 3;4)

На рис. 2.2 представлены результаты исследования влияния вида и количества наполнителя на водопоглощение серных мастик оптимального состава. Видно, что образцы на золошлаковых отходах имеют довольно низкое водопоглощение.

Как видно из рисунков, оптимальным с точки зрения прочностных свойств материала является соотношение сера:наполнитель, равное 1:1,5 для образцов с виброукладкой и 1:1,5–1:2 для прессованных образцов. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано соотношение компонентов 1:1,5. При данном условии отмечалась наибольшая удобоукладываемость смеси.

Рост прочности с увеличением степени наполнения можно объяснить равномерным распределением ЗШО и образованием ими прочной каркасной структуры. При оптимальном количестве наполнителя песчинки ЗШО не дают разрастаться микротрещинам, образующимся при нагружении образца. Ухудшение водостойких свойств и прочностных характеристик композиций при превышении оптимальной степени наполнения можно связать с недостатком вяжущего и, соот-



ветственно, неполным смачиванием и обволакиванием зерен минерального наполнителя, что приводит к образованию пустот и полостей.

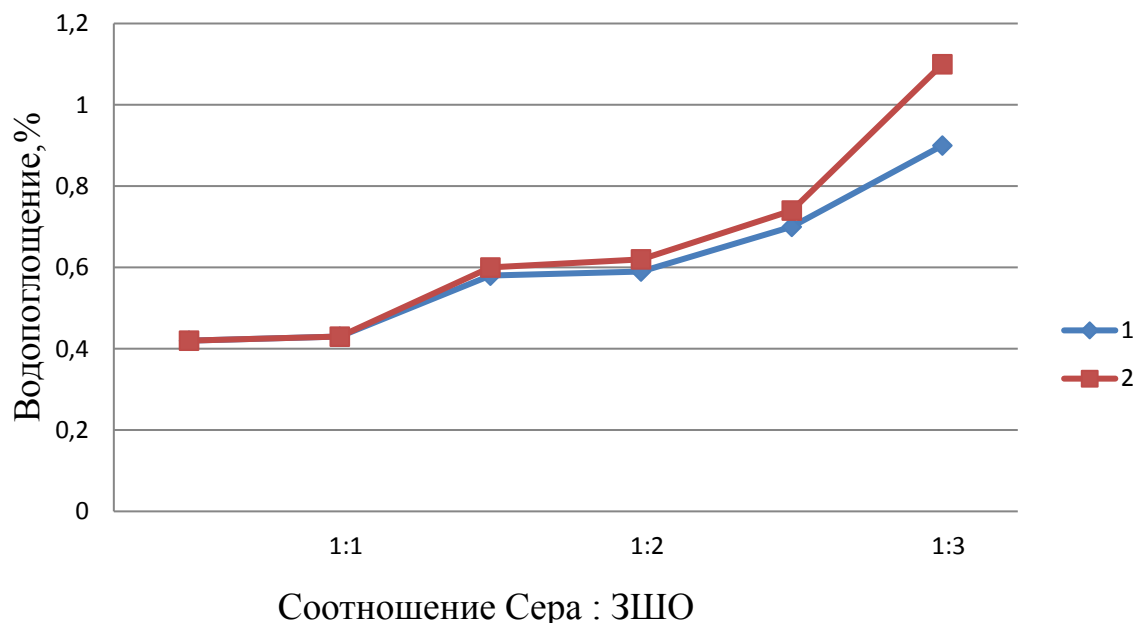


Рис. 2.2. Зависимость водопоглощения серо-золошлаковых композиций при различном соотношении компонентов и времени синтеза образцов: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин, полученных виброукладкой (кривая 2) и прессованием (кривая 1)

Таким образом, ЗШО являются активными наполнителями, образуют композиции с серой максимальной прочности при соотношении сера:ЗШО, равном 1:1,5.

Для выяснения возможности химического взаимодействия между компонентами был проведен рентгенографический анализ. На рис. 2.3 представлена рентгенограмма композиции «сера–ЗШО». Установлено, что на рентгенограмме композиции «сера–ЗШО» присутствуют лишь рефлексы ромбической серы и компонентов ЗШО – кварца и гематита. Полученные материалы можно использовать для получения изделий строительного назначения: дорожных плиток, лотков, гидроизоляционных материалов и т. д.

Однако эти композиции имеют пониженную прочность. Мы предположили, что при введении модификатора хлорида алюминия за счет взаимодействия компонентов и улучшения поверхностных факторов на границе сера:ЗШО удастся устранить этот недостаток.



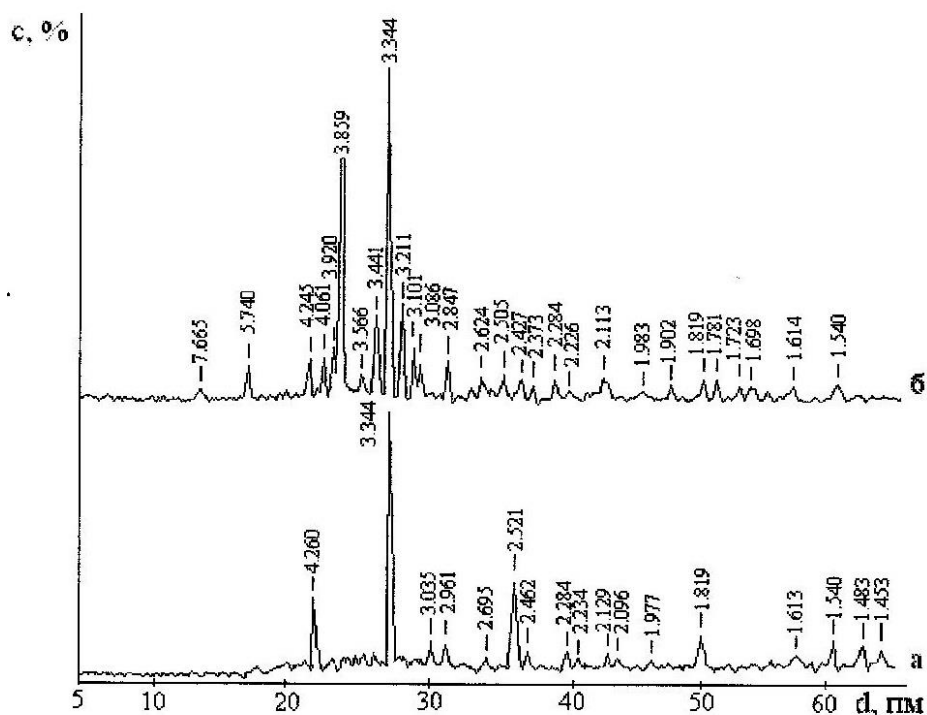


Рис. 2.3. Рентгенограммы образцов золошлаковых отходов (а) и композиции на основе золошлаковых отходов (б)

2.2. Исследование композиций состава «сера – золошлаковые отходы – хлорид алюминия»

Высокая прочность и долговечность наполненных серных композитов достигается в том случае, когда происходит химическое взаимодействие компонентов и вяжущее имеет прочные адгезионные связи с наполнителем или при физико-химическом взаимодействии компонентов. Структуру контактной зоны серного вяжущего с наполнителем можно изменить путем физико-химической модификации связующего и поверхности наполнителя. В качестве такого модификатора нами был выбран хлорид алюминия. Поскольку лучшие физико-механические характеристики были получены для отношений сера:наполнитель 1:1,5, эти параметры выдерживались и для всех композиций. Ниже приведены результаты исследований зависимостей изменения прочности серных композиций от количества модифицирующей добавки.

На рис. 2.4 представлены графики зависимости предела прочности при сжатии серо-золошлаковых композиций, модифицированных хлоридом алюминия, полученных по технологии виброукладки и

прессования, при различных содержаниях модифицирующей добавки AlCl_3 и времени синтеза.

Как видно из приведенных данных, зависимость прочности при сжатии носит экстремальный характер с максимумами в точках, соответствующих составу с количеством добавки 1 %, и составляет 47–48 МПа для серо-золошлаковых композиций, полученных по технологии прессования.

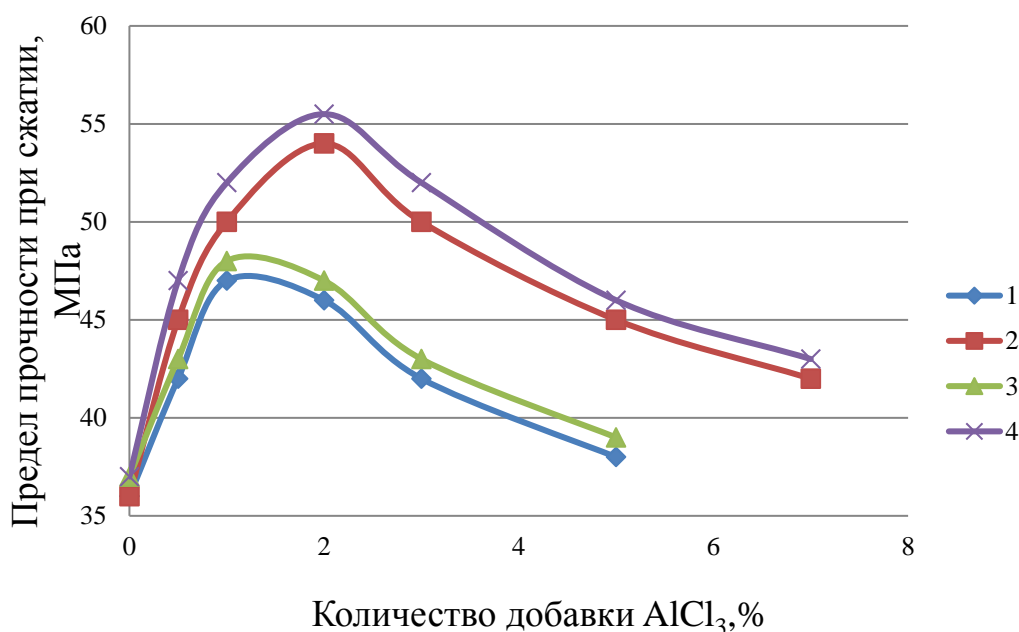


Рис. 2.4. Предел прочности при сжатии серо-золошлаковых композиций, модифицированных хлоридом алюминия, полученных по технологии: виброукладки (кривая 1; 2) и прессования (кривая 3; 4) при различных содержаниях модифицирующей добавки AlCl_3 и времени синтеза: 1,3 – 30 мин; 2,4 – 60 мин

Как видно из рисунка, наибольший эффект достигается при количестве модифицирующей добавки AlCl_3 – 1–2 %, полученных виброукладкой (кривая 1; 2) и прессованием (кривая 3; 4).

Проведенными расчетами статистической обработки результатов измерений установлено, что погрешность определения прочностных характеристик составляет не более 3 %. Анализируя результаты измерений, можно отметить, что точки эксперимента фактически совпадают с точками математической модели. При введении модифицирующих добавок, повышающих гидрофобность материала, водостойкие свойства СКМ повышаются. На рис. 2.5 представлена зависимость



влияния добавки на водопоглощение серных композиций на основе золошлаковых отходов ТЭЦ.

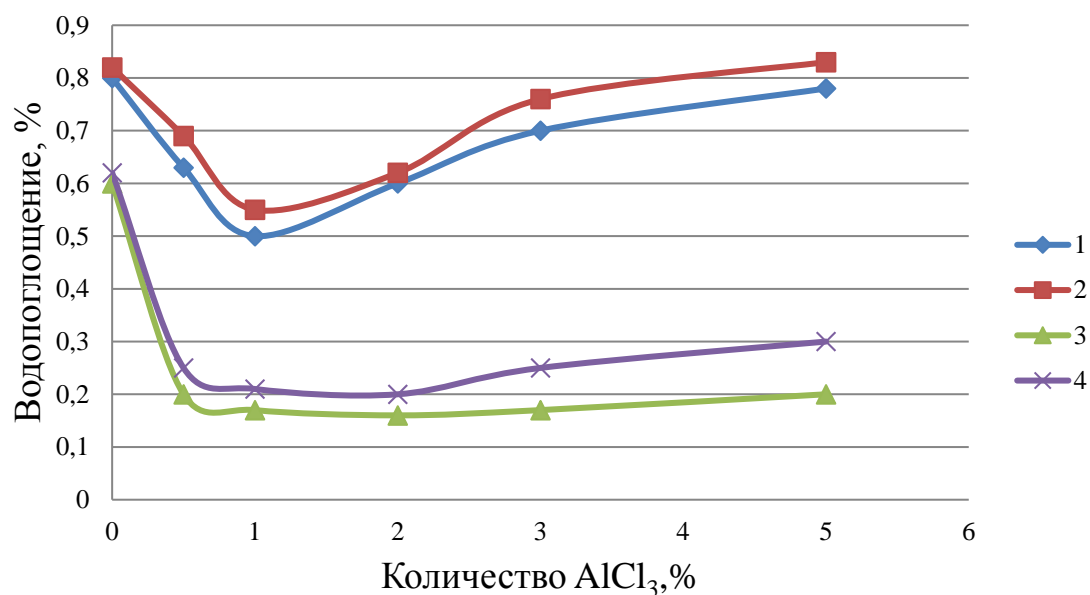


Рис. 2.5. Зависимость водопоглощения СКМ, модифицированных хлоридом алюминия, полученных виброукладкой (кривая 1; 2) и прессованием (кривая 3; 4) при различном содержании модифицирующей добавки AlCl_3 и времени синтеза: 1, 3 – 30 мин; 2, 4 – 60 мин

Анализ экспериментальных данных показывает, что введение добавок (в малых количествах) приводит к снижению величины водопоглощения серных композиций. Также видно, что водопоглощение прессованных образцов ниже, чем у изготовленных виброукладкой, что можно объяснить образованием в первых образцах более плотной, равномерной, беспористой структуры. Водопоглощение этих образцов не превышает 2 %, что соответствует требованиям ГОСТ 12730.3-78.

Переход серы из жидкого состояния в твердое сопровождается увеличением ее плотности. Плотность расплавленной серы при 150 °С равна 1778,4 кг/м³, плотность α -модификации серы, устойчивой при обычной температуре, составляет 2070 кг/м³. Следовательно, объем чистой серы при переходе из жидкого состояния в твердое теоретически уменьшается на 14,1 %. Кроме того, сера в процессе изготовления композитов может частично взаимодействовать с модификатором и наполнителем с образованием сульфидов, что также способствует возникновению пор за счет разности в плотностях веществ.

Отсюда следует, что основными порообразующими процессами являются:

1) уменьшение объема пор при переходе из жидкого состояния в твердое (физический процесс);

2) химическое взаимодействие между наполнителем и расплавом серы с образованием сульфидов (химический процесс).

Эти процессы связаны между собой и зависят от многих факторов. К ним относятся: вид, количество и удельная поверхность наполнителя. Увеличение площади раздела фаз «сера–наполнитель» приводит к протеканию двух взаимно конкурирующих процессов:

– росту пористости вследствие увеличения количества газообразного диоксида серы, образующегося в процессе химического взаимодействия между компонентами;

– уменьшению пористости вследствие образования на поверхности частиц наполнителя сульфидов и уменьшения количества серы.

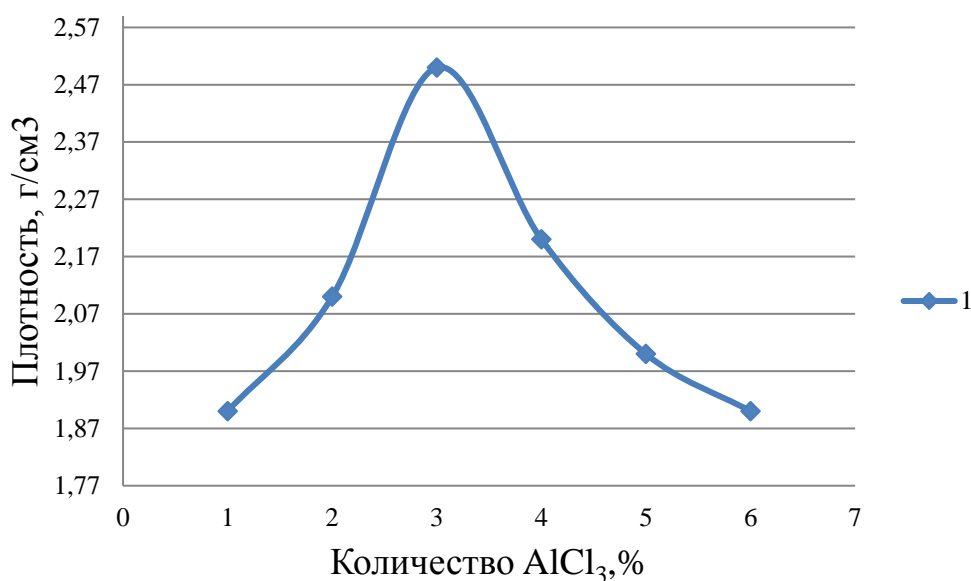


Рис. 2.6. Зависимость плотности серо-золошлаковых композиций, модифицированных хлоридом алюминия

Однако при достижении определенной степени наполнения пористость серного материала возрастает. Причиной роста пористости является дефицит связующего, который приводит к образованию в серном материале агрегатов, состоящих из несмоченных частиц наполнителя.

При малом количестве модифицирующих добавок наблюдается некоторое повышение плотности. Постепенное увеличение модифицирующих добавок приводит к ее снижению (рис. 2.6). Анализ экспе-



риментальных данных показывает, что введение до 2–3 % AlCl_3 на основе золошлаковых отходов ТЭЦ приводит к увеличению плотности.

В табл. 2.1 представлены результаты физико-механических испытаний образцов оптимального состава.

Таблица 2.1

**Физико-механические и эксплуатационные
показатели серо-золошлаковых материалов, модифицированных
хлоридом алюминия**

Количество ЗШО в вяжущем, % мас.	60	60
Количество хлорида алюминия вяжущем, % мас.	1	2
Количество серы в вяжущем, % мас.	39	38
Кол-во циклов оттаивания- замораживания	280	280
Водопоглощение, %	0,2	0,1
Плотность, г/см ³	2,2	2,3
Коэффициент устойчивости к агрессивным средам (ГОСТ 25881-83)	5 % HCl	0,977
	5 % H ₂ SO ₄	0,962
	5 % MgSO ₄	0,970
	5 % CaCl ₂	0,995
	5 % NaCl	0,986
		0,990

Представлены коэффициенты стойкости рекомендуемых композиций к растворам 5 % HCl, 5 % H₂SO₄, 5 % MgSO₄, 5 % CaCl₂, 5 % NaCl. Как известно, стойкость строительных материалов в агрессивных средах определяется их структурой, которая зависит от рецептурных и технологических факторов. При прочих равных условиях эффективность применения материала определяется показателем плотности: плотность позволяет качественно оценить влияние рецептурно-технологических факторов на структуру материала. В общем случае порообразование значительно снижает физико-механические и эксплуатационные свойства материала. Поэтому определение рецептурных факторов, оказывающих решающее влияние на пористость строительных материалов, в том числе и на основе серы, является важной научной и технической задачей. Это объясняется взаимодействием



компонентов смеси и образованием однородной, плотной, сшитой структуры.

Известно, что электрофильные активаторы оказывают огромное влияние на свойства серы. Для исследования влияния добавки хлорида алюминия на расплав серы, а также влияния введения ЗШО в серный расплав были проведены анализы ЭПР. На рис. 2.7 представлены результаты анализа ЭПР серы с добавкой хлорида алюминия и модифицированной серы с добавкой ЗШО. Исследованиями методом парамагнитного резонанса (рис. 2.7) установлено, что в серном образце с добавкой AlCl_3 содержится значительное количество парамагнитных центров (15502 усл. ед.), т. е. чрезвычайно реакционноактивных свободных радикалов, которые исчезают при добавлении в расплав серы ЗШО.

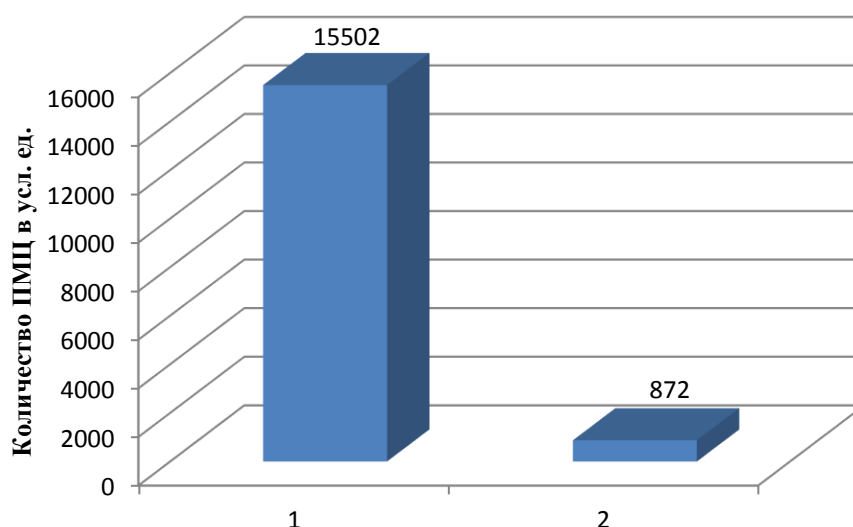


Рис. 2.7. Результаты исследований ЭПР для образцов серы с добавкой хлорида алюминия (1) и модифицированной серы с добавкой ЗШО (2)

Наличие активных центров в модифицированной сере говорит о разрыве серных колец и появлении в системе бирадикалов, а взаимодействие серы с ЗШО приводит к резкому снижению количества ПМЦ в системе (872 усл. ед.). «Гашение» ПМЦ после смешения серы с ЗШО говорит о насыщении свободных связей серных радикалов.

Установлено (рис. 2.8), что при введении 2 % AlCl_3 вязкость серного расплава остается низкой во всем температурном интервале, что говорит об образовании огромного количества серных радикалов с невысоким (6–8) числом атомов серы в цепочке.



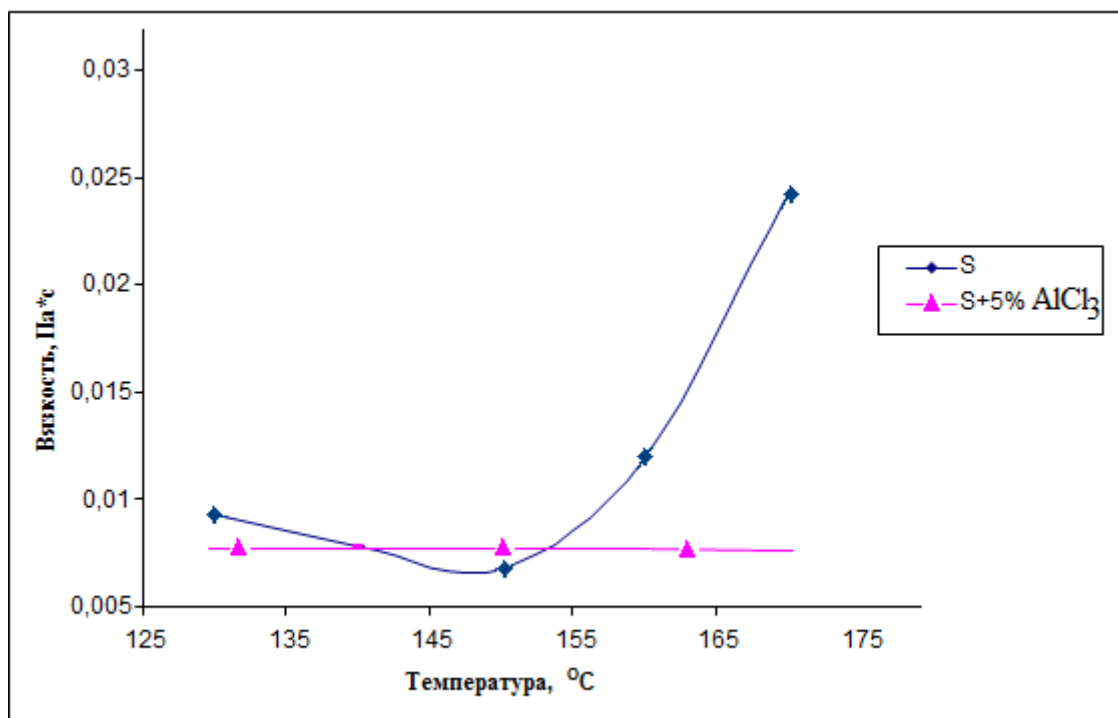


Рис. 2.8. Изменение вязкости серного расплава (1) при введении 2 % хлорида алюминия (2)

ИК-спектроскопическими исследованиями установлено (рис. 2.9), что в образце серного вещества с добавкой тонкомолотого модификатора (хлорида алюминия) наблюдается появление новых полос поглощения в области 506 см^{-1} и 445 см^{-1} , что можно объяснить образованием новых сульфидных связей (серных композиционных материалов).

На рентгенограмме СКМ с модифицирующей добавкой хлорида алюминия рефлексов новых химических соединений не обнаруживается. Значит, можно предполагать, что образующиеся сульфиды являются аморфными соединениями.

С целью изучения микроструктуры серных композиционных материалов проведены петрографические исследования. На нижеприведенных рисунках представлены микрофотографии шлифов серного образца (рис. 2.10) и серных композиций на основе золошлаковых отходов ТЭЦ, модифицированных хлоридом алюминия, полученных по технологии виброукладки (рис. 2.11) и прессования (рис. 2.12).



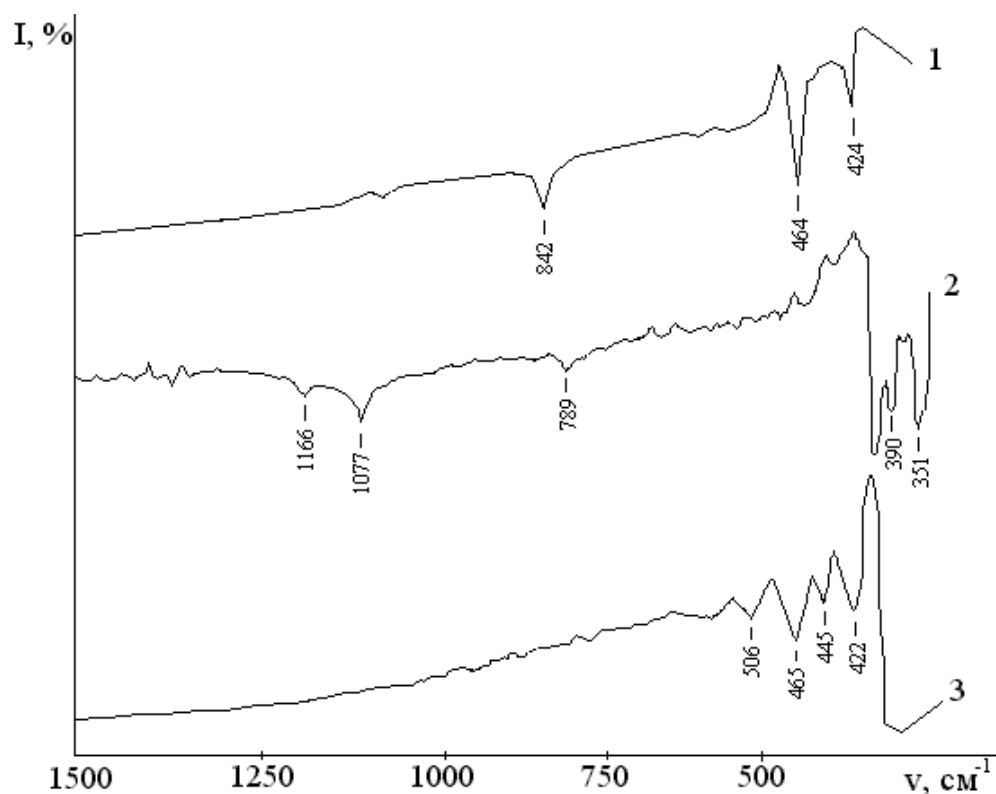


Рис. 2.9. ИК-спектры образцов серы (1), хлорида алюминия (2) и СКМ с добавкой хлорида алюминия (3)

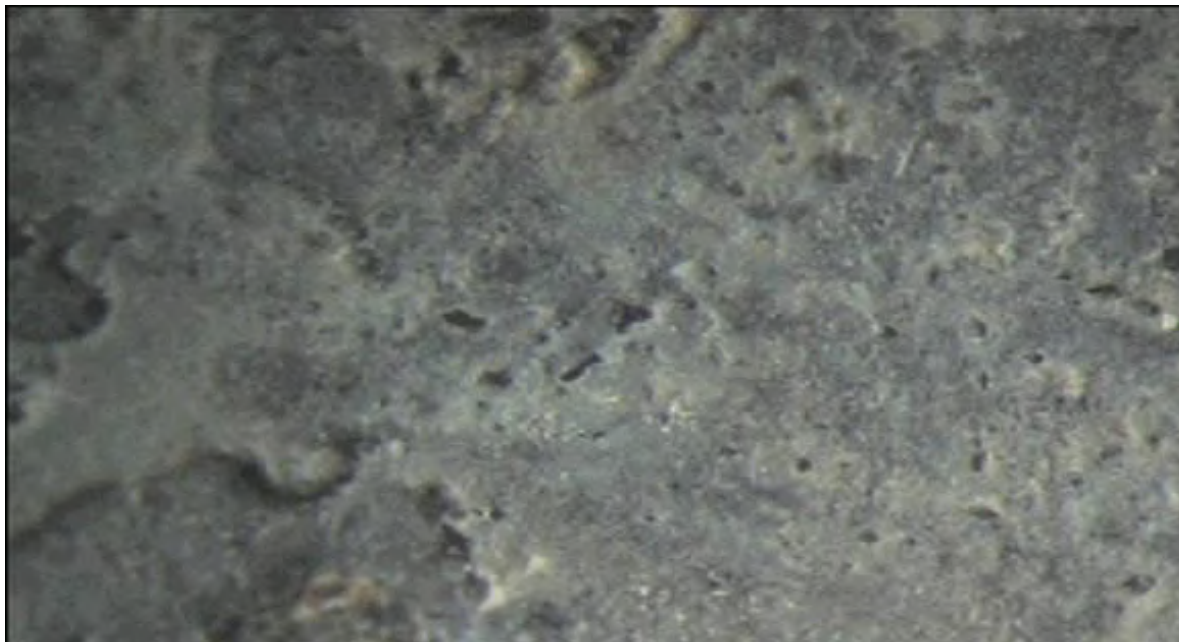
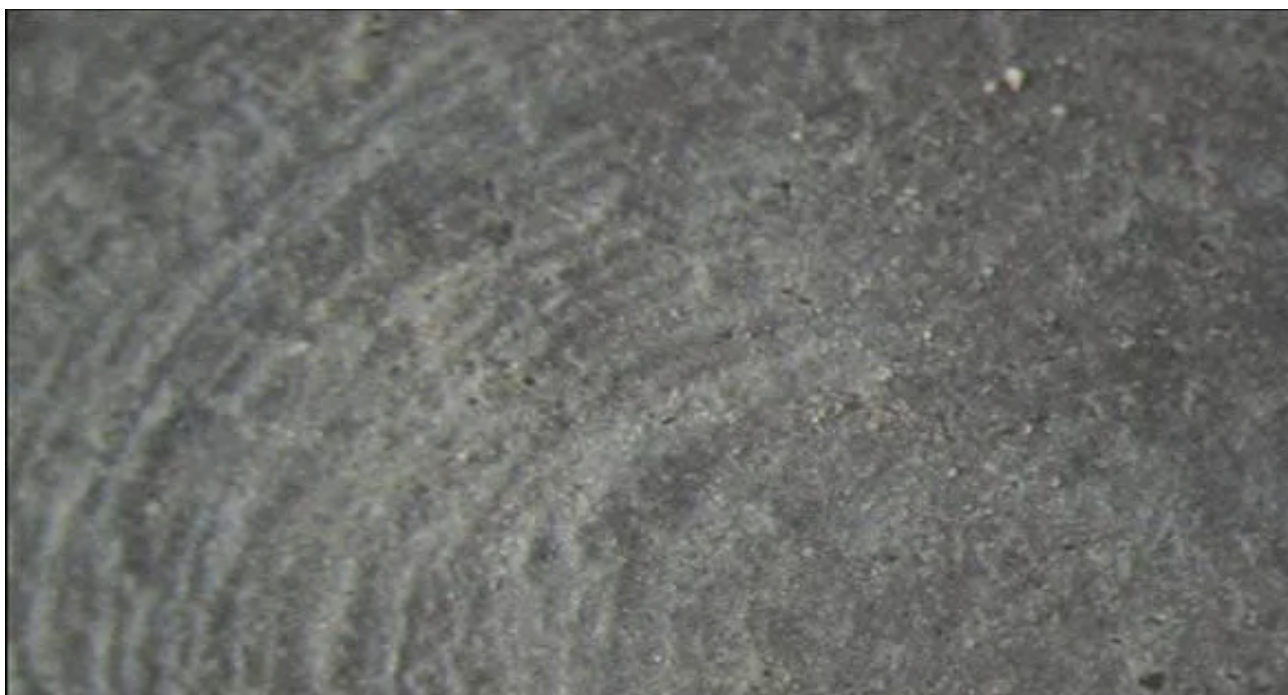


Рис. 2.10. Микрофотография поверхности серного композиционного материала на основе золошлаковых отходов ТЭЦ. Соотношение сера:ЗШО составляет 1:1,5. Увеличение $\times 32$



*Рис. 2.11. Микрофотография поверхности серного композиционного материала на основе ЗШО, модифицированного хлоридом алюминия, полученного по технологии виброукладки.
Соотношение сера:ЗШО составляет 1:1,5. Увеличение $\times 32$*



*Рис. 2.12. Микрофотография поверхности серного композиционного материала на основе ЗШО, модифицированного хлоридом алюминия, полученного по технологии прессования.
Соотношение сера:ЗШО составляет 1:1,5. Увеличение $\times 32$*



Серная композиция без модифицирующей добавки (рис. 2.10) является неоднородной, содержит неровности и микротрещины. На образцах композиций, полученных по технологии виброукладки (рис. 2.11), отмечается незначительная пористость.

На фотографии образца, полученного по технологии прессования (рис. 2.12), видно, что он имеет равномерный серый цвет, состоит в основном из продуктов взаимодействия серы, ЗШО и хлорида алюминия, не имеет включений и каких-либо неоднородностей. Это объясняется тем, что прессованные образцы имеют более плотную, равномерную, однородную структуру. Серные композиционные материалы равномерно распределены по объему. Образование такой структуры обуславливает отсутствие усадочной деформации, хорошую адгезию и высокие показатели физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Таким образом, нами получены серные бетоны на основе серы (побочных продуктов нефтехимии) и золошлаковых отходов теплоэнергетики с использованием модифицирующей добавки – хлорида алюминия с высокими прочностными свойствами.

Оптимизированы составы и технологический режим:

помол реагентов – не более 0,5 мм;

содержание хлорида алюминия в композиции – 1–3 % мас.;

соотношение вяжущее: наполнитель – 1:1,5;

температура нагрева СКМ – 160 – 180 °С;

продолжительность нагрева – 30 мин.

На основании результатов исследований разработана технология утилизации серы нефтегазового комплекса и ЗШО теплоэнергетики в серные композиционные материалы строительного назначения.

Технологическая блок-схема по производству изделий и конструкций из серных веществ и композиционных материалов на основе серы, хлорида алюминия и золошлаковых отходов ТЭЦ представлена на рис. 2.13.

Технологическая схема состоит из десяти основных стадий: 1 – склад исходных материалов; 2 – измельчение серы, модификаторов и наполнителей производят в шаровой мельнице; 3 – просев измельченных продуктов (не более 0,2–0,063 мм); 4 – взвешивание рассеянных материалов при помощи весовых дозаторов; 5 – приготовление серного связующего, измельченные сера и модификатор из дозаторов попадают в горизонтальный аппарат с двумя шнековыми мешалками, снабженными паровой рубашкой, затем перемешиваются и нагрева-

ются до 170–180 °С в течение 20 мин после расплавления серы; 6 – смешение компонентов проводят в шнековых смесителях при соотношении серы к наполнителю 1:1,5; 7 – термообработка смеси проводится в аппарате, аналогичном стадии 5; 8 – подготовленная смесь выгружается в подогретые формы ($T = 160\text{ °C}$) и прессуется при стандартном давлении 120 кг/м³; 9 – распалубка форм и контроль изделий; 10 – склад готовой продукции.

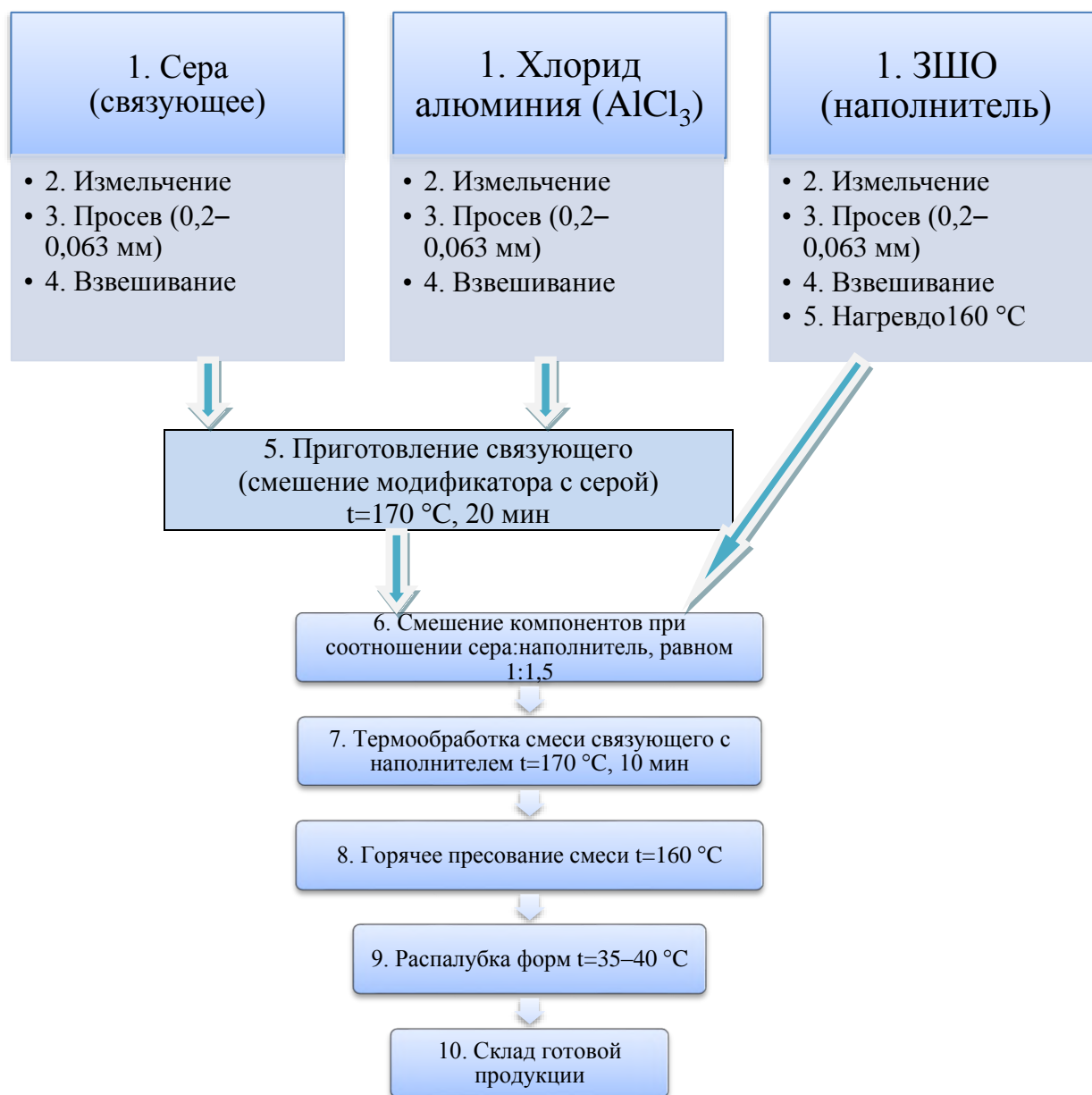


Рис. 2.13. Принципиальная технологическая блок-схема производства СКМ на основе серы, хлорида алюминия, золошлаковых отходов ТЭЦ



3. ЦЕМЕНТНЫЕ БЕТОНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ, ПРОПИТАННЫЕ В СЕРНОМ РАСПЛАВЕ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРА ХЛОРИДА ФОСФОРА (III)

Вторичная переработка отходов теплоэнергетики, в частности золошлаковых, образующихся при сжигании углей, является актуальной проблемой современности. Большие объемы ЗШО скапливаются в отвалах, нанося ущерб окружающей среде. При изучении их физико-химических свойств можно отметить, что они являются уникальным сырьем для производства строительных изделий, что может значительно снизить расход дорогостоящих материалов, решая при этом проблему утилизации.

Химический состав золошлаковых отходов определяет основные направления их использования. В состав входят в основном SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO и примерно 0,5–20 % остатков несгоревших частиц топлива. Так, ЗШО, содержащие не более 5 % несгоревших частиц, могут использоваться при производстве силикатных и керамических кирпичей. Кислые отходы применяют как минеральную добавку при производстве цемента. Эти же отходы используют в качестве мелкого наполнителя для цементного бетона, если содержание CaO находится в пределах 3–15 %.

При добавлении в состав бетона золошлаковых отходов, они начинают проявлять пуццолановые свойства, структура становится более пористой, что значительно улучшает теплоизоляционные характеристики материала. Низкая рыночная стоимость, экономия дорогостоящих материалов и улучшение экологической обстановки – это безусловные плюсы применения ЗШО.

Высокопористая структура бетона, модифицированного золошлаковыми отходами, делает материал более легким и менее плотным, что снижает прочностные характеристики и увеличивает водопоглощение. Этот недостаток использования ЗШО можно исправить с помощью пропитки изделий в серных расплавах, тем более что сера сама является отходом производства.

Серные композиционные материалы обладают рядом положительных свойств: прочностью, водонепроницаемостью, устойчивостью к агрессивным средам и т. д., а сама сера является дешевой, что делает производство материалов с ее применением экологически и экономически обоснованным.

Свойства пропитки композиционных материалов во многом определяются вязкостью серного расплава. Низковязкие серные пропиточные составы способны обеспечить проникновение серы в объем материала и формирование упрочняющих и водостойких покрытий.

В этом плане интересно использование электрофильных добавок, таких как хлориды, элементов, имеющих вакантные d-орбитали и способных при определенных условиях (нагревании) приводить к разрыву серных связей в молекуле и образовывать короткие серные радикалы, обеспечивающие расплаву низкую вязкость.

В данном разделе рассмотрены основные свойства цементных бетонов с использованием золошлаковых отходов в качестве мелкого наполнителя. Золошлаковые отходы в образцах последовательно заменяли части песка таким образом, что 1 образец состоял из 100 % песка, а 4 – из 100 % ЗШО. Результат испытания образцов на прочность при сжатии можно представить в виде графика (рис. 3.1).

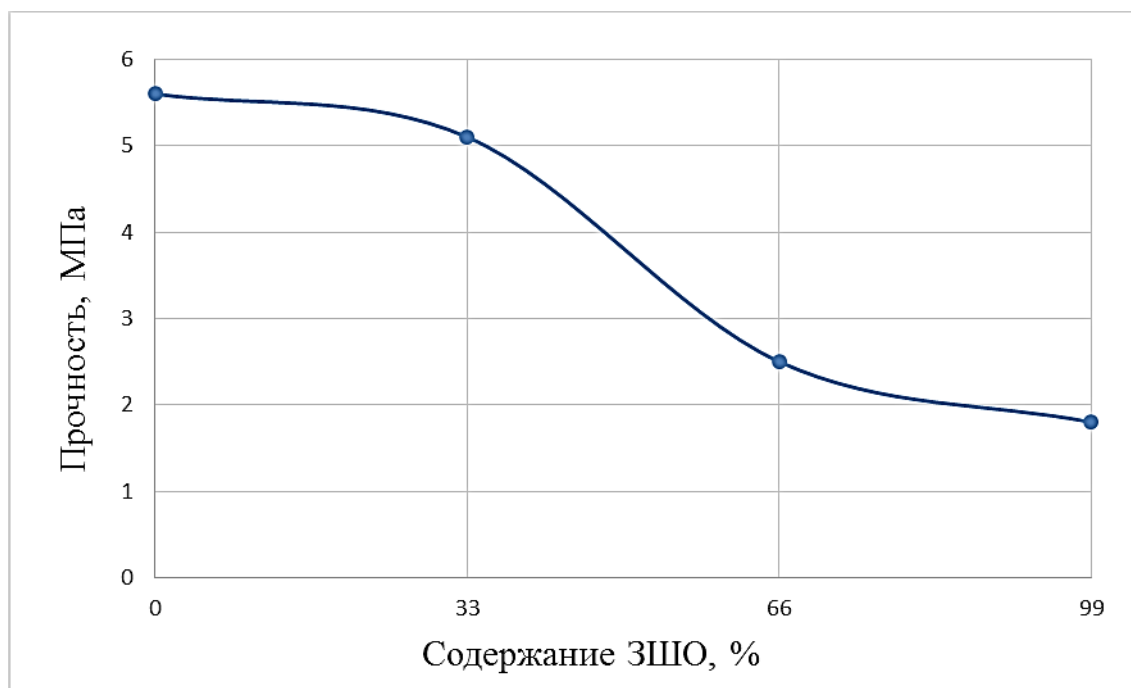


Рис. 3.1. Зависимость прочности образца от процентного содержания ЗШО

Как видно из графика, прочность образцов резко снижается с добавлением в состав золошлаковых отходов. При 0 % содержании золошлаковых отходов прочность составила 5,6 МПа, а прочность образцов четвертого состава, в котором три части ЗШО и отсутствует песок, понизилась до 1,8 МПа. Это объясняется тем, что при добавле-



нии золошлаковых отходов образуется большое количество открытых пор, что ведет к снижению прочности изделия. Можно заметить, что прочностные характеристики очень низкие, что не позволяет применить такие образцы для строительства, например, высоких зданий и сооружений или несущих стен, так как они не выдержат сильной нагрузки. Более того, образец четвертого состава имел очень низкую прочность и легко крошился в руках, что указывает на недостаток вяжущего (цемента) и формирование малопрочной пористой структуры.

Испытания на водопоглощение показали результаты, представленные на графике (рис. 3.2).

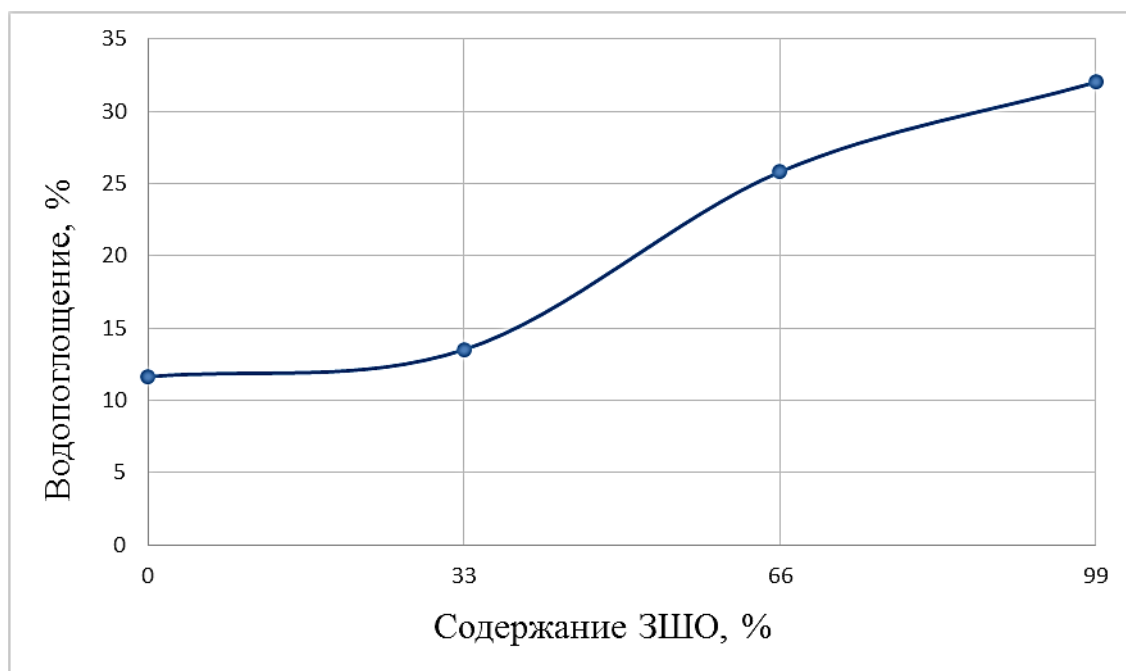


Рис. 3.2. Зависимость водопоглощения образцов от процентного содержания ЗШО

Из рис. 3.2 видно, что с увеличением содержания ЗШО в образцах водопоглощение также увеличивается. Водопоглощение образца 4 состава возросло в 2,8 раза по сравнению с образцом первого состава.

Такое резкое увеличение водопоглощения говорит об образовании открытых пор в структуре образцов, куда легко проникает вода. А это, как следствие, приводит к плохим прочностным показателям, как было сказано выше. Результаты измерения плотности наглядно показаны на рис. 3.3.



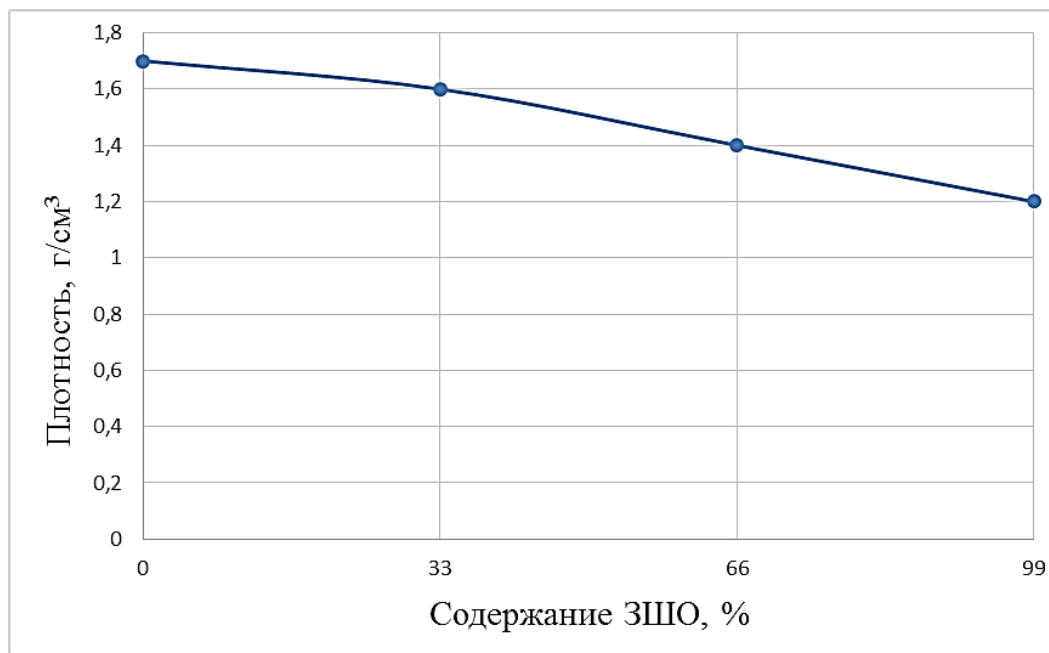


Рис. 3.3. Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО

Как и ожидалось, низкая прочность и высокое водопоглощение образцов обусловлены низкой плотностью. Плотность образца четвертого состава понизилась в 1,4 раза по сравнению с образцом первого состава.

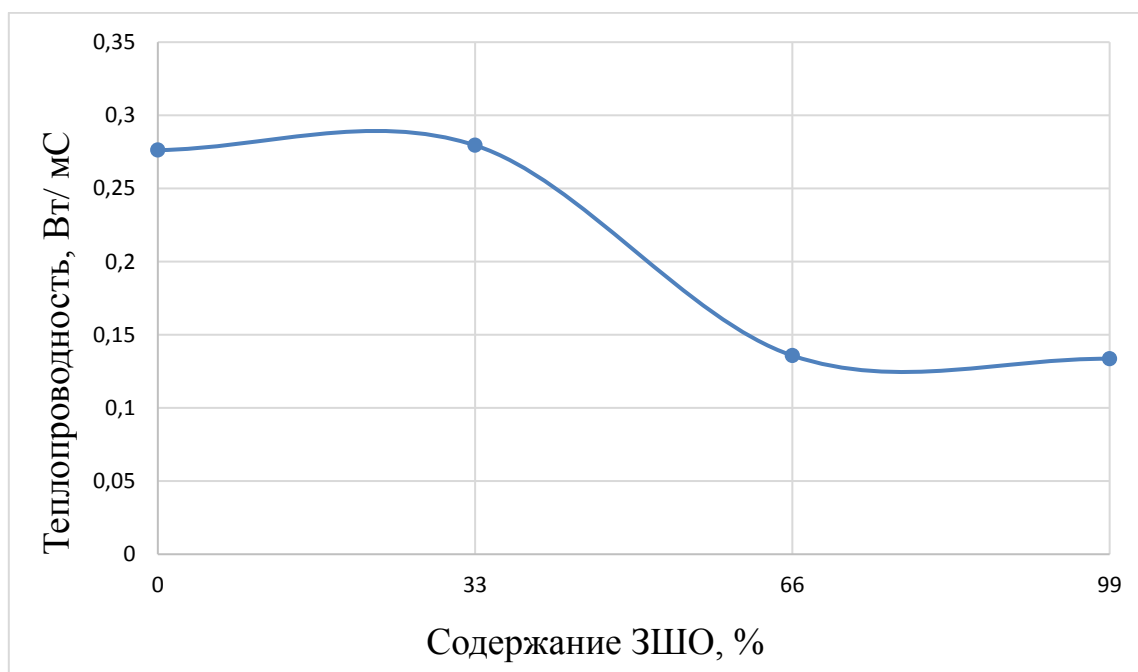


Рис. 3.4. Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО



Низкая прочность и плотность, высокое водопоглощение – это результат введения золошлаковых отходов в состав цементных бетонов, а точнее результат возникновения пористой структуры, в которую хорошо проникает влага.

Результаты измерения теплопроводности представлены на рис. 3.4. Испытания на теплофизические свойства показали, что теплопроводность образцов падает с увеличением в них количества золошлаковых отходов. Значения снизились с 0,2762 до 0,1336 Вт/м °С.

3.1. Исследование влияния хлорида фосфора (III) на вязкость серного расплава

Проанализировав физико-механические показатели образцов цементного бетона, пришли к выводу, что образцы не имеют достаточной плотности и прочности, а водопоглощение имеет высокие значения. Для того чтобы улучшить эти показатели, мы использовали пропитку образцов в модифицированном серном расплаве. Из ранее проведенных исследований выявлено, что электрофильные активаторы, такие как хлориды цинка, алюминия, титана и железа, способствуют значительному понижению вязкости серного расплава. А это, в свою очередь, позволяет расплаву глубже проникнуть в поры и заполнить материал по всему объему. Мы использовали в качестве модификатора треххлористый фосфор, так как он является электрофильным реагентом, имеющим вакантные d-орбитали, на которых могут расположиться неподеленные электронные пары серы, в результате чего очень вероятно ослабление связи «сера–сера», образование легкоподвижных коротких радикалов и понижение вязкости расплава [38].

Одним из наиболее важных моментов данной работы является то, как ведет себя сера при нагревании. Плавление серы происходит в интервале температур 112–119,3 °С (в зависимости от модификации и чистоты образца). При этом с увеличением температуры до 155 °С вязкость расплава уменьшается и возрастает в тысячи раз в интервале температур 155–187 °С. Затем снова наступает спад.

На рис. 3.5 показано, как изменяется вязкость расплава серы при нагревании. Имеется несколько объяснений этого явления. Одно из них таково. С возрастанием температуры от 155 до 187 °С происходит значительный рост молекулярной массы.

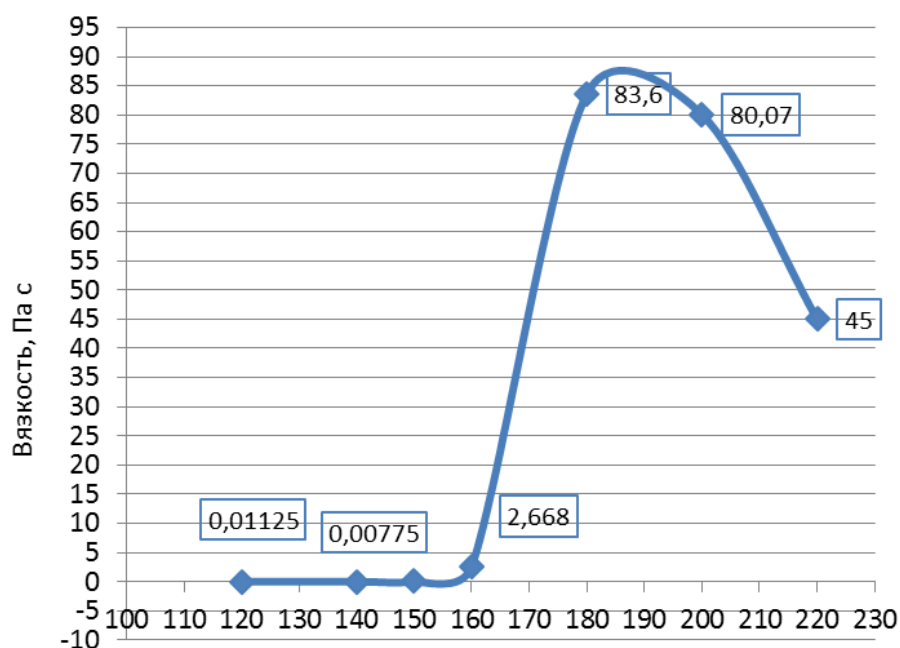


Рис. 3.5. Зависимость вязкости серы от температуры

Кольцевые молекулы S_8 разрушаются и образуются другие — в виде длинных цепей из нескольких тысяч атомов. Вязкость расплава увеличивается. При $187\text{ }^{\circ}\text{C}$ она достигает величины свыше $0,09\text{ Па}\cdot\text{с}$, т. е. почти как у твердого вещества. Дальнейшее повышение температуры ведет к разрыву цепей, жидкость снова становится подвижной, вязкость расплава уменьшается. При $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ сера переходит в текучее состояние, а при $444,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ закипает. В зависимости от температуры в ее парах обнаруживают молекулы S_8 , S_6 , S_4 , S_2 . При $1760\text{ }^{\circ}\text{C}$ пары серы одноатомны. Таким образом, с увеличением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: $S_8 - S_6 - S_4 - S_2 - S$.

Введение некоторых модификаторов в расплав серы в значительной степени уменьшает вязкость расплава, тем самым увеличивая проникающую способность серы в поры и пустоты. В данном случае было установлено, что хлорид фосфора (PCl_3) является активатором раскрытия серного кольца, приводящего к образованию коротких цепочек серы.

При введении модификатора понижается энергия связи в серном цикле, ослабляется и разрывается связь между атомами серы, в результате чего образуются короткоцепные радикалы, обеспечивающие низкую вязкость и высокую проникающую способность серного расплава.



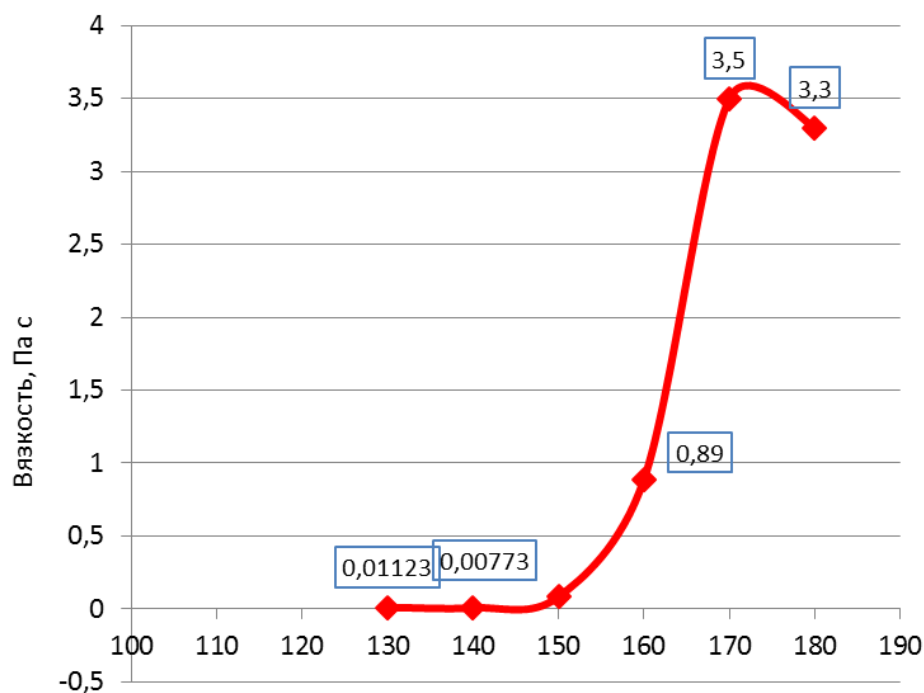


Рис. 3.6. Зависимость вязкости серного расплава с добавлением модификатора от температуры

На рис. 3.7 показано сравнение вязкости серы при добавлении модификатора и без него.

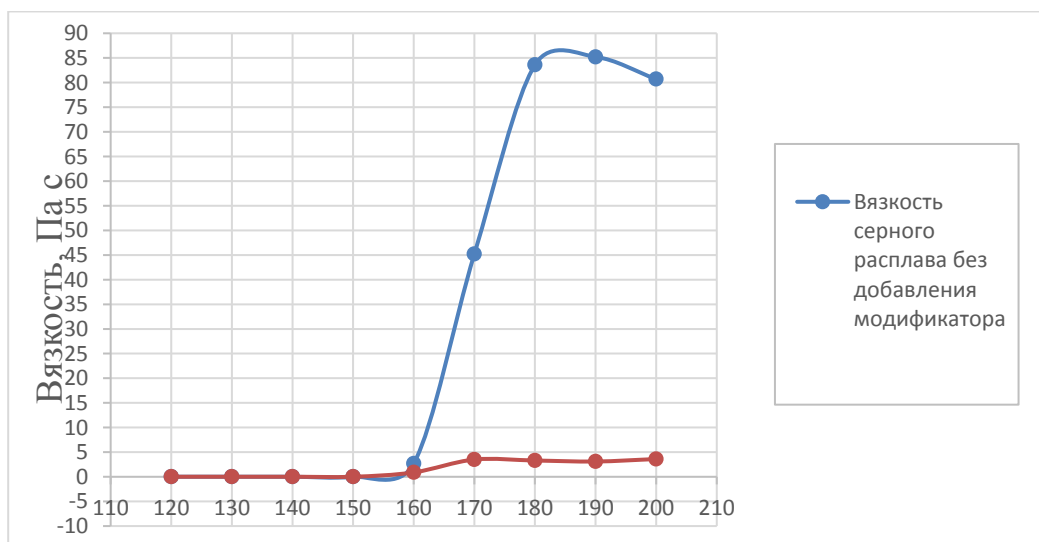


Рис. 3.7. Зависимость вязкости расплава серы с модифицирующей добавкой PCl_3 – 1 % от температуры

Из рисунка наглядно видно, что добавление хлорида фосфора (III) позволяет получить низковязкий расплав до 200 °С. Это подтвер-



ждает наше предположение, что PCl_3 способствует формированию в серном расплаве более коротких (S_4 и S_6) радикалов, обеспечивающих более низкую вязкость по сравнению с чистым серным расплавом, в котором радикалы представлены главным образом S_8 и олигомерными цепочками.

3.2. Исследование эксплуатационных свойств цементных бетонов совместно с ЗШО, пропитанных в модифицированном серном расплаве

В данном разделе рассмотрены и проанализированы результаты испытаний образцов цементного бетона на физико-механические показатели: прочность на сжатие, плотность, водопоглощение и теплопроводность. Результаты были получены для цементных бетонов 1, 2, 3 и 4 составов, содержащих золошлаковые отходы в качестве мелкого заполнителя, и для образцов, обработанных серным расплавом.

Образцы цементного бетона с различным содержанием ЗШО в составе смеси были пропитаны в серном расплаве и в расплаве с содержанием 1 % модификатора хлорида фосфора (PCl_3). Оптимальным для пропитки было выбрано время 60 мин, потому что за это время прекращалось выделение пузырьков воздуха, вытесненных серным расплавом. Плавление серы происходит в интервале температур 112–119,3 °С. При этом с увеличением температуры до 155 °С вязкость расплава уменьшается, и возрастает в тысячи раз в интервале температур 155–187 °С. В связи с этим, температурой пропитки был выбран интервал 150–160 °С. Результаты испытаний полученных материалов приведены на рис. 3.8–3.11.

Результаты испытания при определении прочности на сжатие показывают, что образец 4 состава без пропитки и добавки имеет прочность в 2 раза ниже, чем образец 1 состава. Это объясняется тем, что при добавлении золошлаковых отходов в состав бетона образуется большое количество пор, что снижает прочностные характеристики. По сравнению с исходными образцами прочность пропитанных образцов в чистом серном расплаве резко повышается. Увеличение прочности идет в среднем в 11 раз.



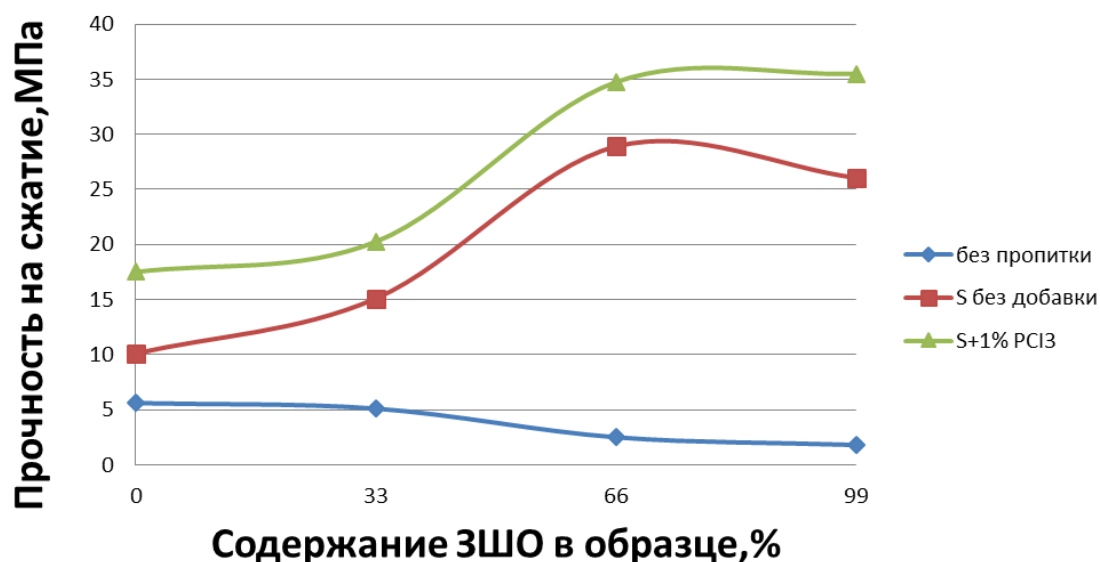


Рис. 3.8. Зависимость прочности на сжатие образцов цементного бетона при различном содержании ЗШО

В образцах, пропитанных модифицированным расплавом, прочность также возрастает на 30 % по сравнению с пропитанными в чистой сере, что объясняется большей проникающей способностью модифицированного расплава.

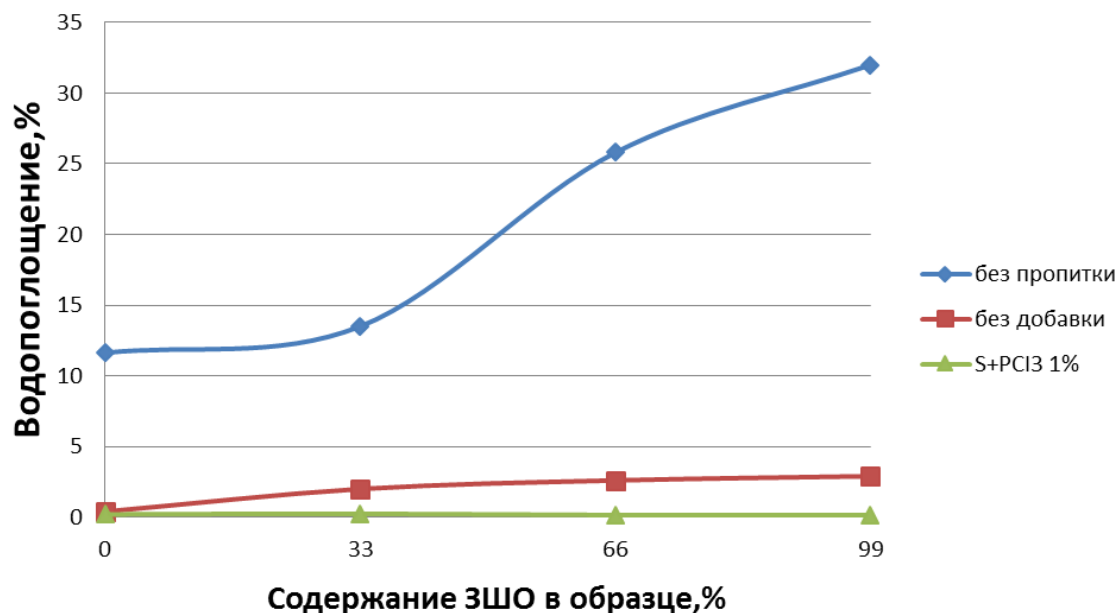


Рис. 3.9. Зависимость водопоглощения образцов цементного бетона при различном содержании ЗШО

Из рис. 3.9 видно, что с увеличением доли золошлаковых отходов в бетоне водопоглощение увеличивается. Это объясняется боль-



шим количеством открытых пор при введении ЗШО, в которые свободно проникает вода.

Водопоглощение образцов, пропитанных в чистом серном расплаве, уменьшилось по сравнению с исходными образцами в 6 раз. Пропитанные в модифицированном расплаве образцы имели водопоглощение, близкое к нулю, что объясняется формированием защитного гидрофобного слоя, который препятствует проникновению воды.

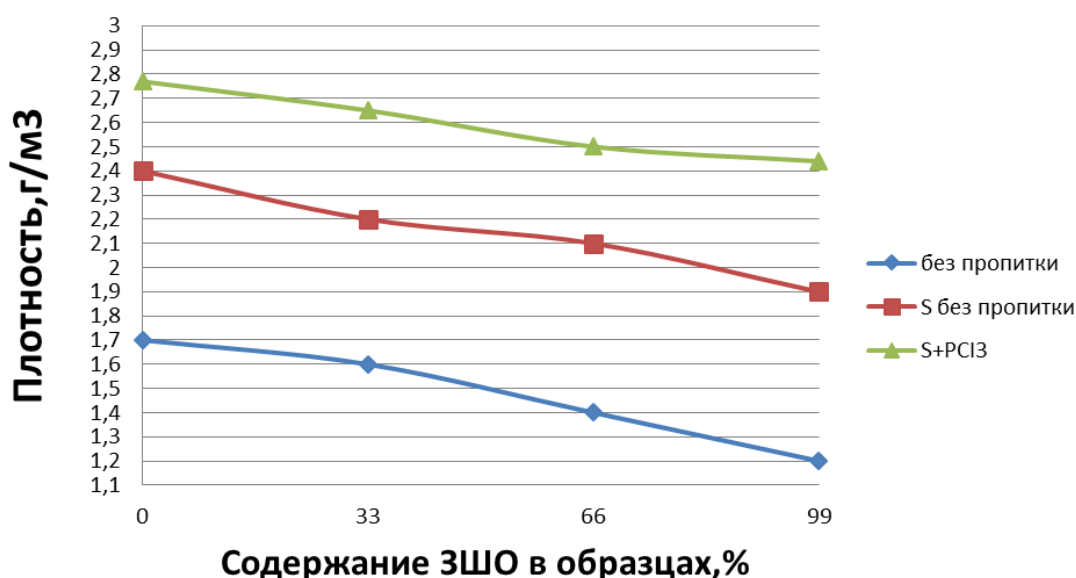


Рис. 3.10. Зависимость плотности образцов цементного бетона от количества ЗШО

На представленном графике отчетливо видно, что плотность исходных образцов уменьшается с увеличением количества золошлаковых отходов. Образование большого количества пор ведет к уменьшению плотности, а следовательно, к увеличению водопоглощения и уменьшению прочности.

Образцы, пропитанные в чистой сере, стали намного плотнее исходных, что говорит о заполнении пор серой при пропитке, а следовательно, об улучшении прочностных характеристик. Наилучшие результаты наблюдаются при пропитке в модифицированном серном расплаве, а именно, наблюдается увеличение плотности в 1,2 раза.

На рис. 3.11 представлена зависимость теплопроводности от количества золошлаковых отходов в составе цементного бетона. Теплопроводность образцов с модификатором несколько выше для 1 и 2 составов, что обусловлено полным заполнением крупных пор и пустот. Теплопроводность 3 и 4 составов сопоставима с теплопроводностью остальных материалов.



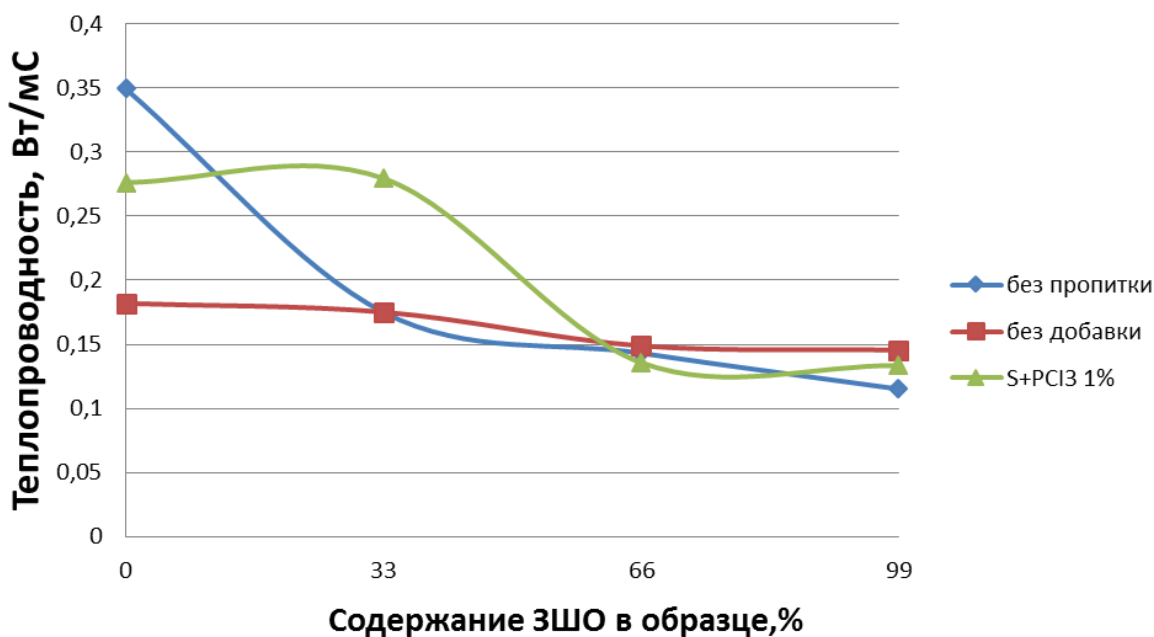


Рис. 3.11. Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО

3.3. Физико-химические исследования структуры и свойств полученных композиций

Как известно, механические и эксплуатационные свойства материалов во многом определяются их составом и структурой. Для исследования структуры и свойств полученных материалов были проведены термические исследования на дериватографе Q-1500 D.

На дериватограмме (рис. 3.12) образца ЗШО наблюдается три основных ступени потери массы, сопровождаемые незначительными эндо- и экзотермическими эффектами. Первая ступень состоит из трех скачков (30; 55 и 90 °С), обусловленных потерей свободной (гигроскопической) воды, и заканчивается при 150 °С. Потеря массы составляет около 5 % мас.

Вторая ступень состоит из шести скачков потери массы (190; 220; 230; 255; 285 и 320 °С), связанных, по всей видимости, с выгоранием органической составляющей ЗШО (сажа, уголь и т. д.). Суммарная потеря массы составляет 4,5 % мас.

Третья, более выраженная ступень начинается с температуры 320 °С. Разложение карбонатов, например $MgCO_3$, содержащихся в ЗШО, сопровождается серией значительных термоэффектов и приводит к потере массы образца около 16 % мас. Суммарная потеря массы ЗШО при нагреве от 20 до 500 °С составляет 25,5 % мас.





Рис. 3.12. Дериватограмма золошлаковых отходов ТЭЦ

На дериватограмме (рис. 3.13) образца цементного бетона третьего состава наблюдается три основных участка потери массы.



Рис. 3.13. Дериватограмма образца цементного бетона третьего состава (1 часть цемента + 1 часть песка + 2 части ЗШО)



Первый участок состоит из четырех ступеней (34; 65; 103 и 132 °С) и заканчивается при 150 °С. Здесь происходит удаление свободной (гигроскопической) воды. Потеря массы составляет около 4 % мас.

Второй участок потери массы (от 150 до 360 °С) связан с выгоранием незначительного количества невыгоревших соединений. Наблюдаемый эндоэффект при 346 °С с потерей 1,5 % мас связан с удалением кристаллизационной воды. Суммарная потеря массы на втором участке равна 4 % мас.

Третий участок в интервале 360–500 °С состоит из четырех ступеней (415; 435; 464; 482 °С). Термоэффект при 415 °С связан также с удалением кристаллизационной воды в гидросиликатах, а при температурах выше 420 °С наблюдается разложение карбонатов. Потеря массы на участке равна 9 % мас. Суммарная потеря массы на трех участках при нагреве от 20 до 500 °С равна 17 % мас.

На дериватограмме приповерхностного слоя пропитанного образца 3 состава (рис. 3.14) основной вклад вносит серный компонент.



Рис. 3.14. Дериватограмма приповерхностного слоя образца цементного бетона третьего состава (1 часть цемента + 1 часть песка + 2 части ЗШО), пропитанного в модифицированном серном расплаве



На DTA кривой при 112 °С отмечается характерный для серы эндоэффект, связанный с плавлением свободной серы. В интервале 150–350 °С наблюдается серия экзоэффектов (245; 281; 330 °С), сопровождаемая потерей 70 % мас образца, что связано с выгоранием серного компонента. Помимо указанных термоэффектов, наблюдается скачок потери массы при 419 и 481 °С, что связано с разложением гидросиликатов и карбонатов. Суммарная потеря массы образца составляет 70 % мас.

Таким образом, можно заключить, что в приповерхностном слое модифицированных цементных образцов содержится до 70 % серы, которая заполнила все поры и пустоты и обеспечила материалу высокие плотность, прочность и водостойкие свойства.

На дериватограмме сердцевины образца третьего состава (рис. 3.15) характер термоэффектов повторяет кривые дериватограммы поверхностного слоя образца третьего состава. Однако серия термоэффектов в интервале 150–350 °С имеет существенно меньшую величину, а потеря массы в этом интервале составляет 55 % мас.

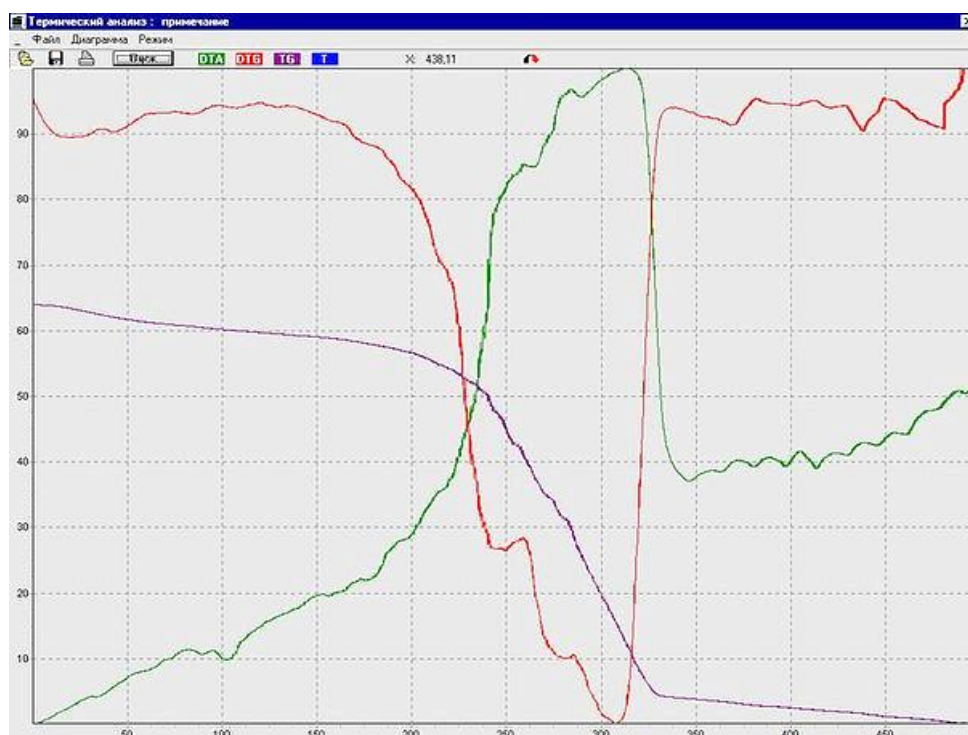


Рис. 3.15. Дериватограмма сердцевины образца цементного бетона третьего состава (1 часть цемента + 1 часть песка + 2 части ЗШО), пропитанного в модифицированном серном расплаве



Это еще раз подтверждает, что проникновение серы в глубину образца формирует концентрационный градиент от поверхности вглубь.

Структура полученных образцов хорошо заметна на фотографиях (рис. 3.16–3.18). Как видно на рис. 3.16, образец 1 состава (1 часть цемента + 3 части песка) имеет слаборыхлую структуру, поры очень маленькие или полностью отсутствуют, что заметно как на поверхности образца, так и на разломе.

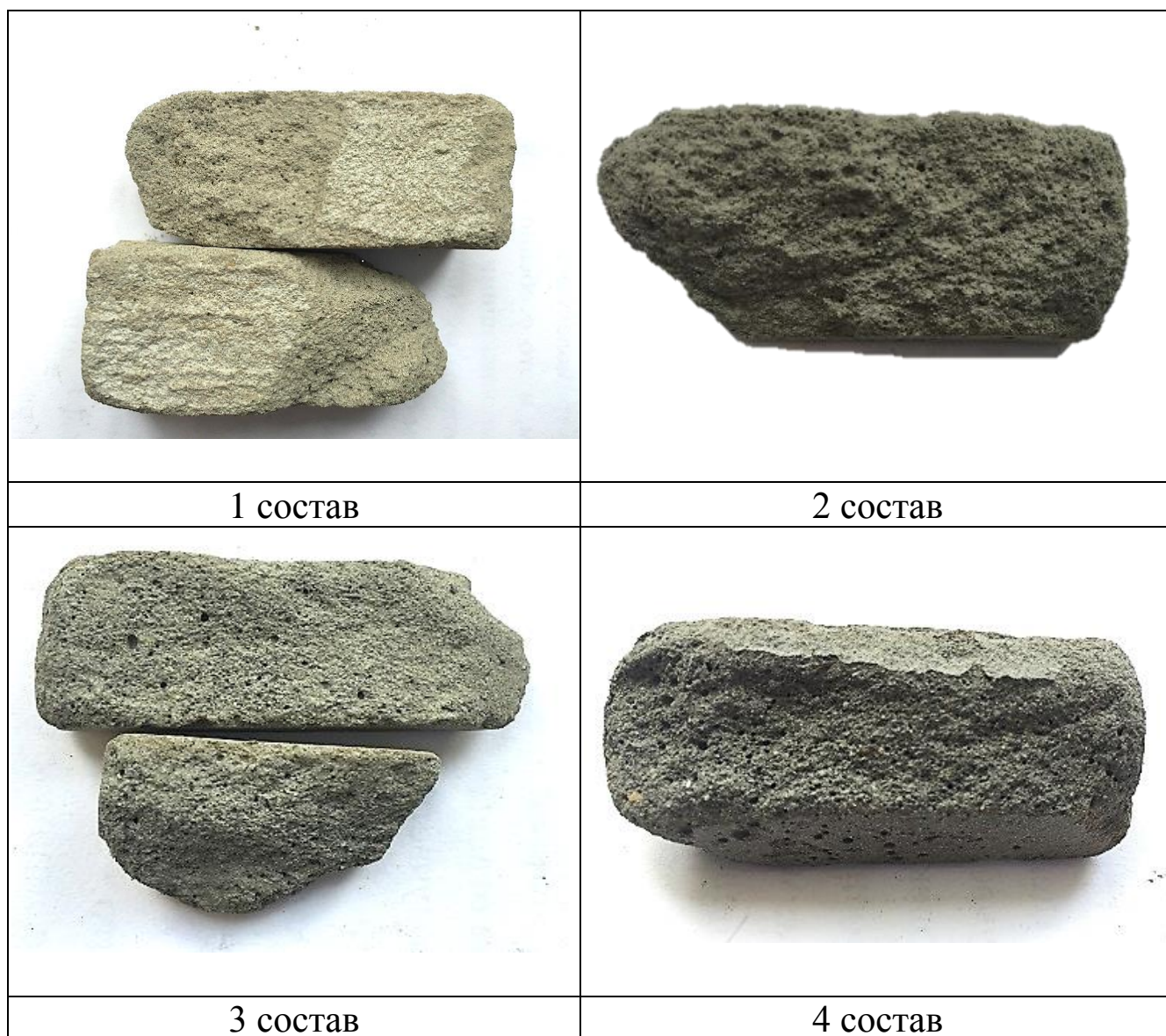


Рис. 3.16. Фотографии образцов цементного бетона различного состава без пропитки

Образец второго состава (1 часть цемента + 2 части песка + 1 часть ЗШО) имеет более рыхлую структуру по сравнению с 1 об-



разцом, что объясняется добавлением золошлаковых отходов в состав бетонной смеси. Сильнорыхлую структуру имеют образцы 3 состава (1 часть цемента + 1 часть песка + 2 части ЗШО) и 4 состава (1 часть цемента + 3 части ЗШО). Поры в этих образцах отчетливо видны, они преобладают как на поверхности, так и на разломе. Это говорит о том, что добавление большого количества золошлаковых отходов ведет к образованию высокопористой структуры.

На фотографиях образцов (рис. 3.17) хорошо заметен концентрационный градиент серы, проникшей вглубь образца. Сера заполнила поры и каналы образцов (это можно заметить по светлым включениям), но пропитка серным расплавом прошла не по всему объему, а лишь в поверхностном слое. Таким образом, образовался защитный гидрофобный слой, благодаря которому улучшились физико-механические характеристики образцов.

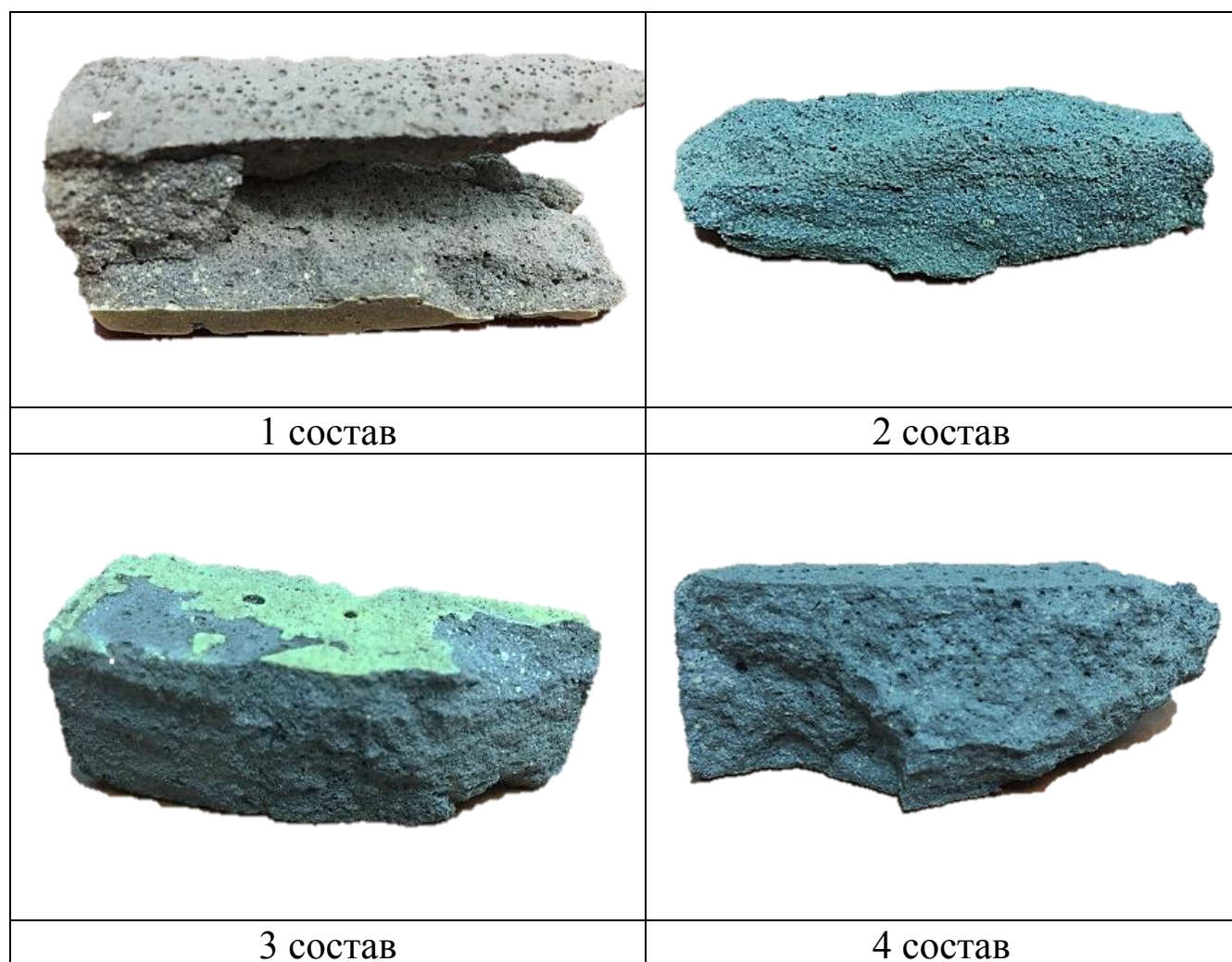


Рис. 3.17. Фотографии образцов цементного бетона различного состава, пропитанных в серном расплаве



Как известно, используемый нами модификатор хлорид фосфора (III) значительно снижает вязкость серного расплава. Следовательно, сера легче проникает в поры и каналы образцов, а пропитка происходит на большую глубину по сравнению с чистым серным расплавом. Это подтверждает рис. 3.18, на котором отчетливо видны светлые включения не только в приповерхностном слое, но и по всему объему, что объясняет высокие показатели по прочности, плотности и водостойким свойствам.

Как показал дериватографический анализ, процент содержания серы в приповерхностном слое составляет 70 %, а в сердцевине образца – 55 %.



Рис. 3.18. Фотографии образцов цементного бетона различного состава, пропитанных в модифицированном серном расплаве



Исходя из вышеприведенных результатов исследования, приходим к выводу о том, что самым оптимальным по всем физико-механическим показателям является третий состав, в котором содержится 1 часть цемента, 1 часть песка и 2 части ЗШО, пропитанный в модифицированном расплаве. Этот состав имеет самую высокую прочность, низкое водопоглощение и высокую плотность. Это объясняется тем, что в образце сформировались поры оптимального размера, которые полностью заполнились низковязким модифицированным расплавом серы.

На основе этого была предложена принципиальная технологическая схема получения пропитанных цементных бетонов с использованием золошлаковых отходов теплоэнергетики (рис. 3.19).

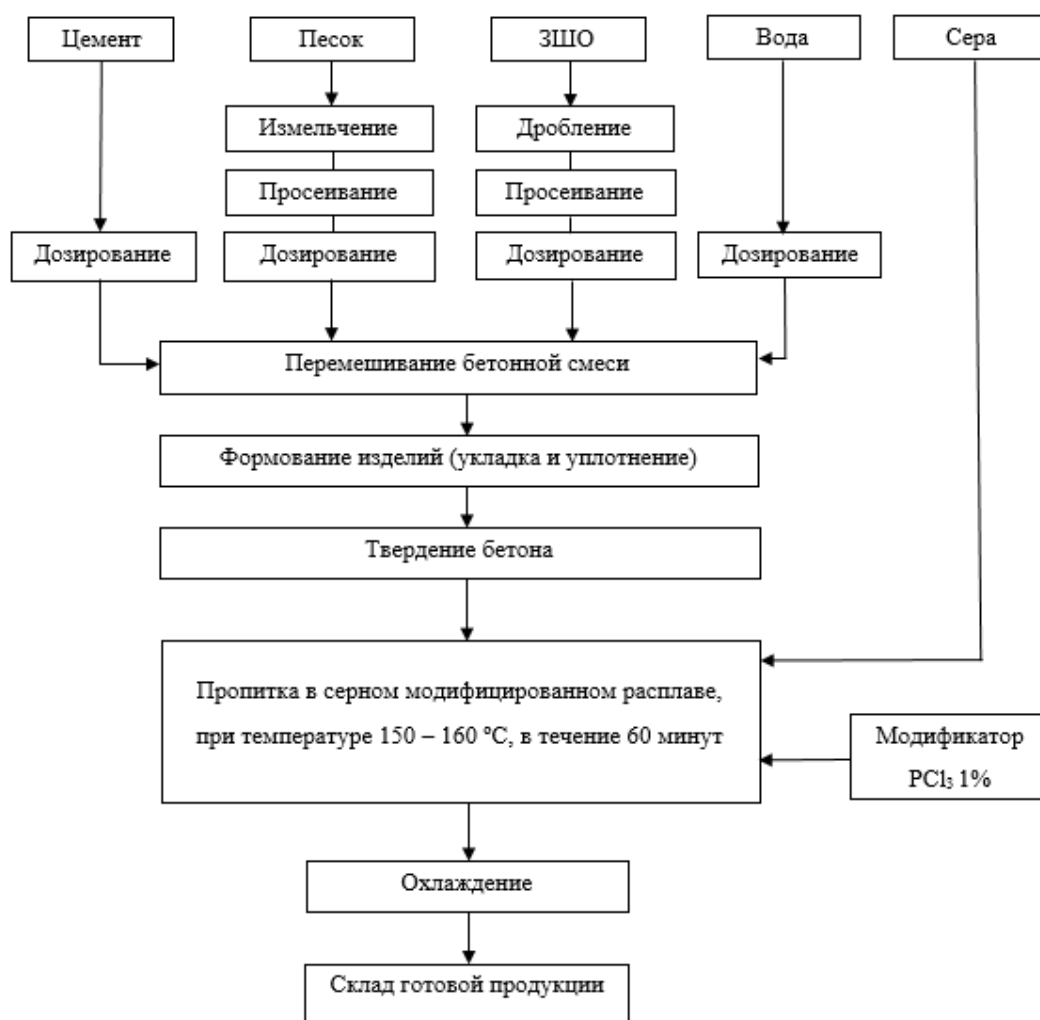


Рис. 3.19. Принципиальная блок-схема производства бетонных изделий на основе цемента и песка с использованием золошлаковых и серных отходов



Технология изготовления данного цементного бетона состоит из следующих этапов:

1. Все исходные материалы предварительно измельчают и просеивают, для того чтобы крупные частицы не попали в раствор.

2. Затем с помощью дозирования необходимые количества исходных материалов смешивают друг с другом до однородного состояния.

3. После смешивания образцы укладывают в специальные формы нужных размеров и уплотняют их.

4. Стадия твердения бетона, когда он набирает прочность в течение 28 сут.

5. Далее следует пропитка образцов в модифицированном серном расплаве в течение 60 мин при температуре 150–160 °С.

6. Затем производят охлаждение изделий, после чего они отправляются на склад готовой продукции.



4. ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА В ПРОПИТОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИКАТОРА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Среди техногенных образований одно из первых мест по объемам занимают золы и шлаки, образующиеся на предприятиях топливно-энергетического комплекса при сжигании твердых видов топлива. Большой практический интерес представляет исследование возможностей массового использования золошлаковых смесей в качестве заполнителей в бетонах различного назначения. Это обусловлено как зерновым и химическим составом, так и физико-механическими характеристиками отходов ТЭЦ.

Однако использование их в качестве компонентов бетонов ограничено ввиду высокопористой структуры получаемых материалов, которая определяет их низкие показатели по водостойкости. Плотность и, как следствие, прочность таких материалов также невысоки. Высокопористая структура данных бетонов позволила бы использовать их в качестве теплоизоляционных материалов.

Известно, что обработка 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 °С, низкой вязкостью расплава ($6,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с), достаточной механической прочностью после его кристаллизации, гидрофобностью, высокой водо- и химической стойкостью [27]. 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.

Пропитка серой значительно повышает прочность бетона (прочность на сжатие для пропитанного высокопрочного бетона в три раза превышает прочность непропитанного бетона), модуль упругости возрастает вдвое, появляется химическая стойкость к воздействию таких агрессивных сред, как растворы кислот и солей. Такая поверхностная обработка позволила бы существенно повысить водостойкие и прочностные свойства модифицированных силикатных бетонов и расширить области утилизации золошлаковых отходов теплоэнерге-

тики и серных отходов нефтеперерабатывающего комплекса. Однако пропитка серным расплавом происходит лишь в поверхностном слое силикатного бетона. Использование модификатора улучшает реологические свойства серного расплава и помогает добиться глубокого проникновения серы в материал.

Основной целью данного исследования является применение серных отходов нефтегазового комплекса в пропиточных технологиях при получении теплоизоляционных материалов с применением модификатора тетрахлорида цинка для улучшения реологических свойств серы. Одним из наиболее важных моментов является то, как сера ведет себя при нагревании. Плавление ее происходит в интервале температур 112–119,3 °С (в зависимости от модификации и чистоты образца). При этом с увеличением температуры до 155 °С вязкость расплава уменьшается и возрастает в тысячи раз в интервале температур 155–187 °С. Затем снова наступает спад.

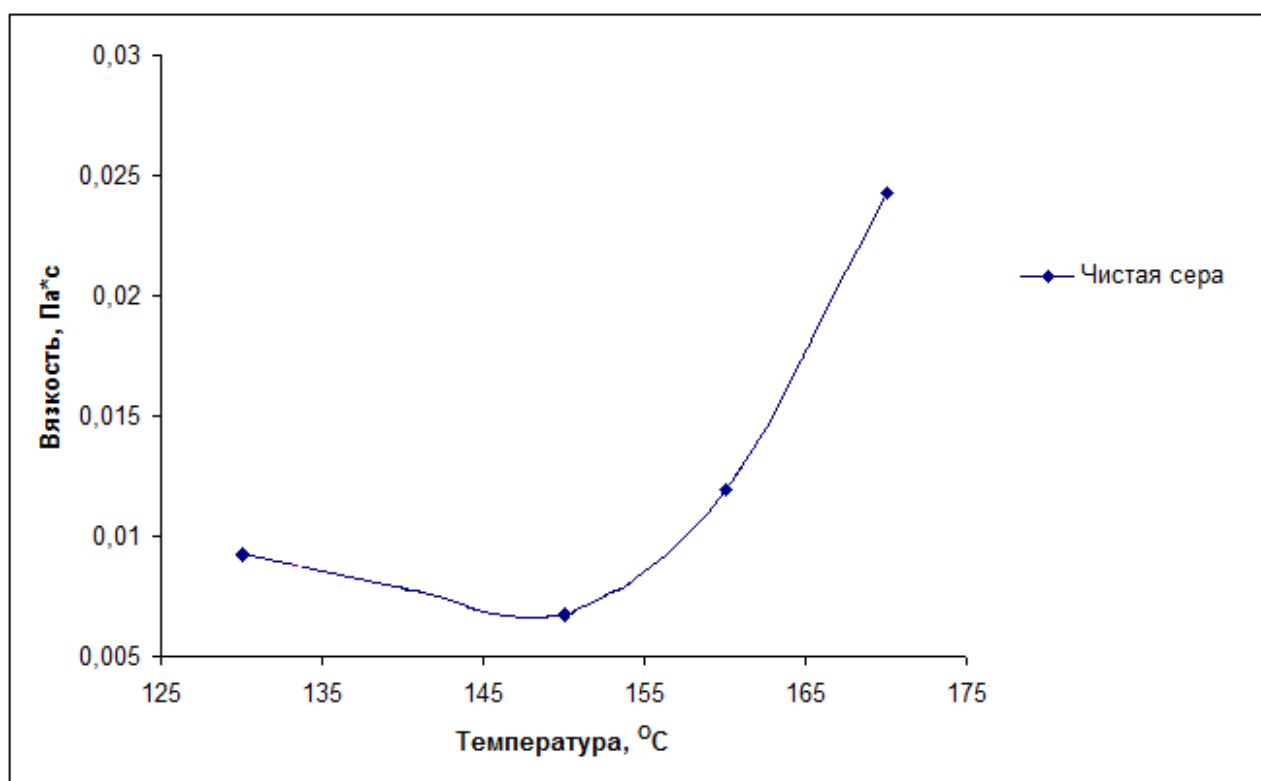


Рис. 4.1. Зависимость вязкости серы от температуры

На рис. 4.1 показано, как изменяется вязкость расплава серы при нагревании. Имеется несколько объяснений этого явления. Одно из них таково. С возрастанием температуры от 155 до 187 °С происходит значительный рост молекулярной массы. Кольцевые молекулы S_8 раз-



рушаются и образуются другие – в виде длинных цепей из нескольких тысяч атомов. Вязкость расплава увеличивается. При 187 °С она достигает величины свыше 0,09 Па·с, т. е. почти как у твердого вещества. Дальнейшее повышение температуры ведет к разрыву цепей, жидкость снова становится подвижной, вязкость расплава уменьшается. При 300 °С сера переходит в текучее состояние, а при 444,6 °С закипает. В зависимости от температуры в ее парах обнаруживают молекулы S₈, S₆, S₄, S₂. При 1760 °С пары серы одноатомны. Таким образом, с увеличением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: S₈ – S₆ – S₄ – S₂ – S.

Расплав серы вблизи температуры плавления – подвижная желтая жидкость, содержит циклические молекулы S₈ и в незначительной степени S_n, где n = 6; 7; 9; 10; вязкость – 0,011 Па·с (120 °С), поверхностное натяжение – 60,83 мН/м (120 °С). При нагревании выше 120 °С циклические молекулы превращаются в полимерные цепи S_m, процесс протекает заметно при ~ 160 °С, этой же температуре отвечает максимум (159,6 °С); вязкость резко увеличивается от 6,5·10⁻³ Па·с (155 °С) до 93,3 Па·с (187 °С); поверхностное натяжение 56,67 мН/м (150 °С). При 187 °С расплав темно-коричневого цвета, практически нетекуч. При нагревании выше 187 °С цепи разрываются, укорачиваются, жидкость вновь становится подвижной. Например вязкость при 355 °С – 0,432 Па·с, при 444 °С равна 0,083 Па·с. Таким образом, вязкость серного расплава зависит от длины серных цепочек. Чем больше атомов серы в цепи, тем больше вязкость серного расплава.

Введение некоторых модификаторов в расплав серы в значительной степени уменьшает его вязкость, тем самым увеличивая проникающую способность серы. В данном случае было установлено, что тетрахлорид титана (TiCl₄) является активатором раскрытия серного кольца, приводящего к образованию коротких цепочек серы.

При введении модификатора понижается энергия связи в серном цикле, ослабляется и разрывается связь между атомами серы, в результате чего образуются короткоцепные радикалы, обеспечивающие низкую вязкость и высокую проникающую способность серного расплава [39, 40].

Наличие неподеленных электронных пар и вакантных 3d-орбиталей определяет способность серы к активации под действием нуклеофильных (N⁻) и электрофильных (E⁺) соединений, а также свободных радикалов.



Титан – d-элемент, обладающий незаполненными d-орбиталями, способными не только к реакциям замещения, но и к взаимодействию с соединениями, имеющими неподеленную электронную пару, т. е. с серой. Наглядно увидеть воздействие модифицирующей добавки TiCl_4 можно на рис. 4.2 .

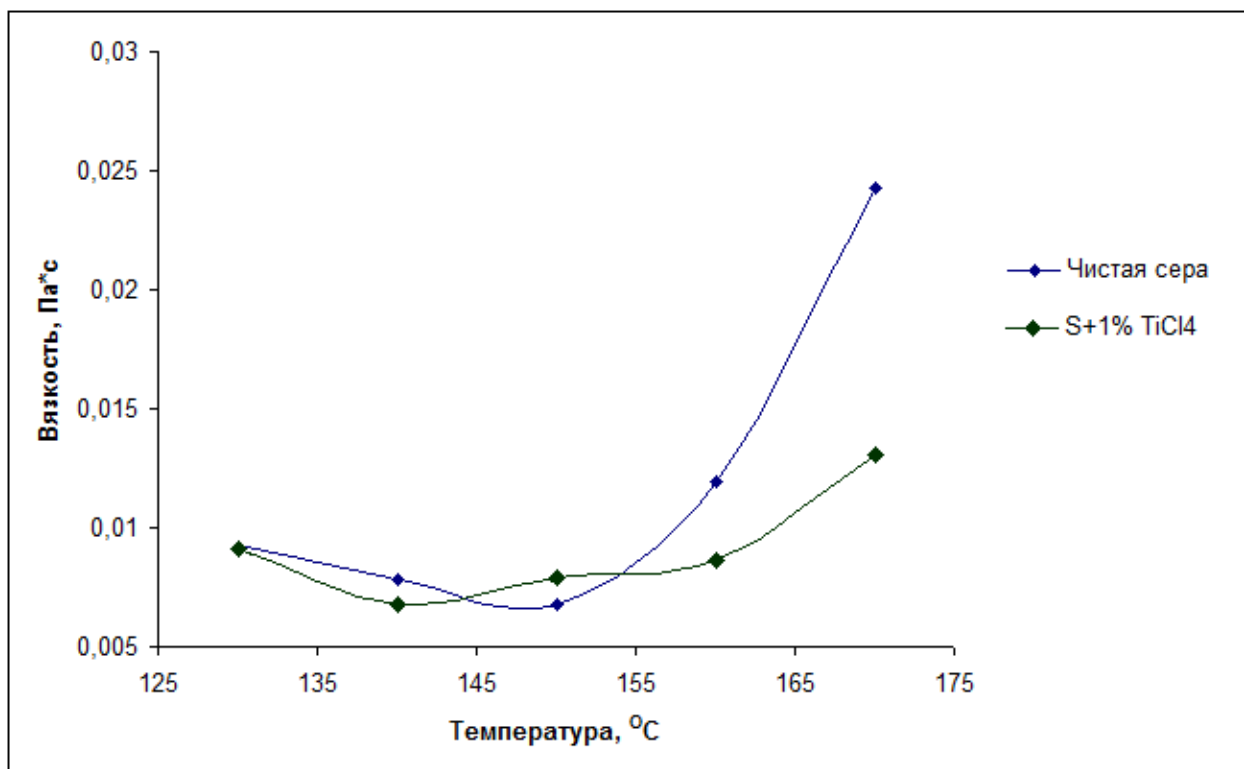


Рис. 4.2. Зависимость вязкости расплава серы с модифицирующей добавкой TiCl_4 – 1 % от температуры

Присутствие TiCl_4 способствует понижению вязкости серного расплава в температурном интервале до 160 °C. Выше 160 °C его вязкость начинает незначительно увеличиваться. Это подтверждает наше предположение о том, что TiCl_4 способствует формированию в серном расплаве более коротких (S_4 и S_6) радикалов, обеспечивающих более низкую вязкость по сравнению с чистым серным расплавом, в котором радикалы представлены главным образом S_8 .

Для сравнения мы вводили в расплав разное количество модификатора (TiCl_4 – 1 % и TiCl_4 – 5 %), чтобы наблюдать изменение свойств образцов. Эти изменения незначительны, поэтому с экономической точки зрения целесообразнее использовать меньшее количество модификатора – TiCl_4 – 1 %.



4.1. Исследование эксплуатационных свойств цементных бетонов совместно с ЗШО, пропитанных в модифицированном серном расплаве

В данном разделе рассмотрены и проанализированы результаты испытания образцов бетона на физико-механические показатели: прочность при сжатии, водопоглощение, плотность и теплопроводность. Результаты были получены для цементных бетонов 1, 2, 3 и 4 составов, содержащих золошлаковые отходы в качестве мелкого заполнителя, и для образцов, обработанных серным расплавом.

Образцы цементного бетона с различным содержанием ЗШО в составе смеси были пропитаны в серном расплаве и в расплаве с содержанием 1 и 5 % модификатора тетрахлорида титана (TiCl_4). Оптимальным временем пропитки было выбрано время 60 мин., потому что за это время прекращалось выделение пузырьков воздуха, вытесненных серным расплавом. Плавление серы происходит в интервале температур 112–119,3 °С. При этом с увеличением температуры до 155 °С вязкость расплава уменьшается и возрастает в тысячи раз в интервале температур 155–187 °С. В связи с этим температурой пропитки был выбран интервал 130–150 °С. Но наилучший результат наблюдался при температуре 140 °С. Результаты испытаний полученных материалов приведены на рис. 4.3–4.6.

На рис. 4.3 представлены графики зависимости предела прочности при сжатии исходных образцов цементного бетона без пропитки, пропитанных серным расплавом и пропитанных модифицированным серным расплавом.

Результаты испытания по определению прочности на сжатие показывают, что прочность образца цементного бетона 4 состава без пропитки уменьшилась в 3 раза в сравнении с образцом цементного бетона с пропиткой. С увеличением количества золошлаковых отходов в составе бетонной смеси прочность образцов снижается. Это обусловлено увеличением пористости материала. По сравнению с исходными образцами цементного бетона прочность пропитанных в серном расплаве повысилась.

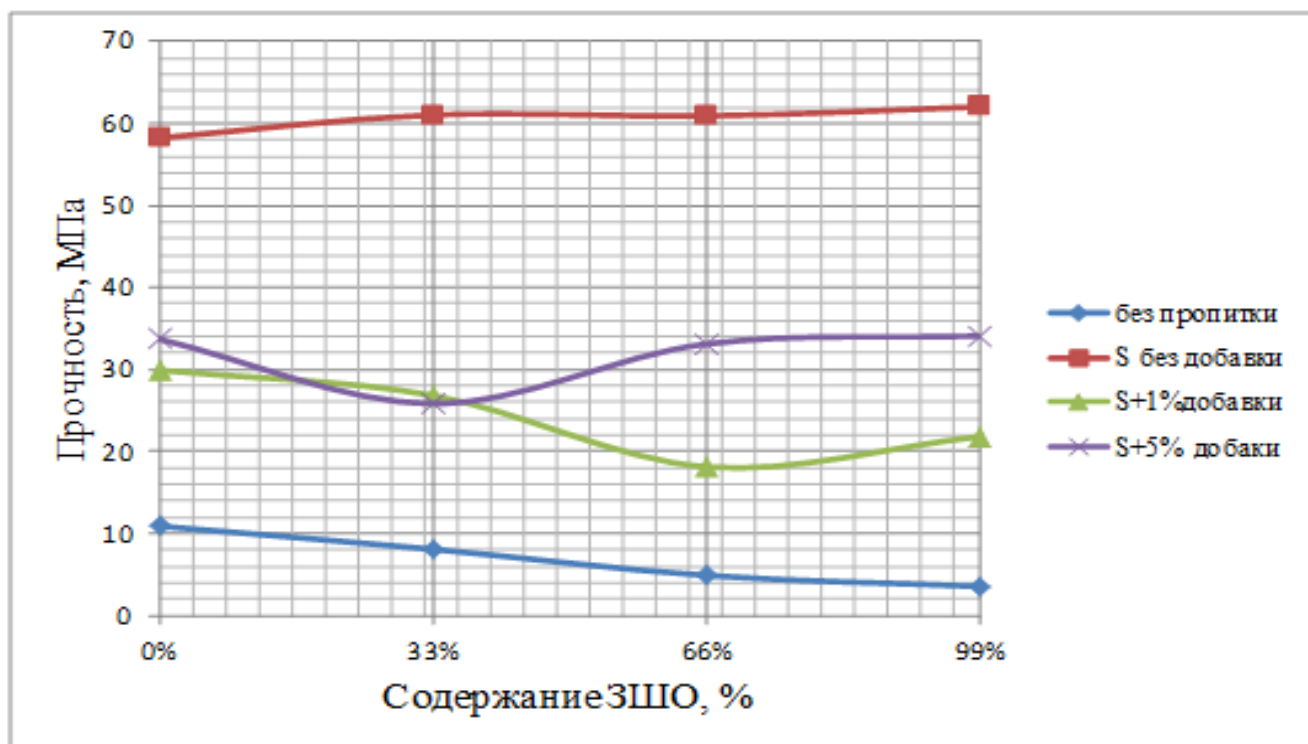
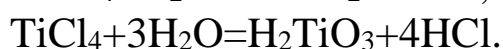
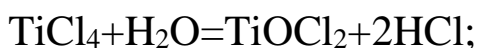


Рис. 4.3. Зависимость прочности при сжатии образцов бетона от процентного содержания ЗШО

Прочность образцов, пропитанных в расплаве серы без добавления модификатора, в 9 раз выше, чем непропитанных, и в 2 раза выше, чем у образцов, пропитанных модифицированным расплавом. Графики результатов испытаний образцов, пропитанных модифицированным расплавом, занимают промежуточное значение. Это обусловлено тем, что при введении модификатора идет процесс быстрого гидролиза тетрахлорида титана с образованием TiOHCl_3 , $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, титанил хлорида или метатитановой кислоты:



Вязкость серного расплава уменьшается, но продукты гидролиза тетрахлорида титана, откладываясь на поверхности образцов, затрудняют процесс проникновения атомов серы в структуру цементного камня. Так, образец пропитывается поверхностно. Также одной из причин преграждения проникновения атомов серы в структуру бетона является низкотемпературный интервал пропитки, при котором вязкость модифицированного расплава выше, чем у обычного расплава серы. При этом процесс пропитки осуществляется не по всему объему, а лишь поверхностно.



Из рис. 4.4 видно, что с увеличением золошлаковых отходов в составе бетонной смеси водопоглощение увеличивается. Водопоглощение образца 4 состава золошлакобетона увеличилось в 4 раза в сравнении с образцом 1 состава цементного бетона. Это обосновывается образованием при введении золошлаковых отходов в бетонную смесь большого количества открытых пор, в которые свободно проникает вода.

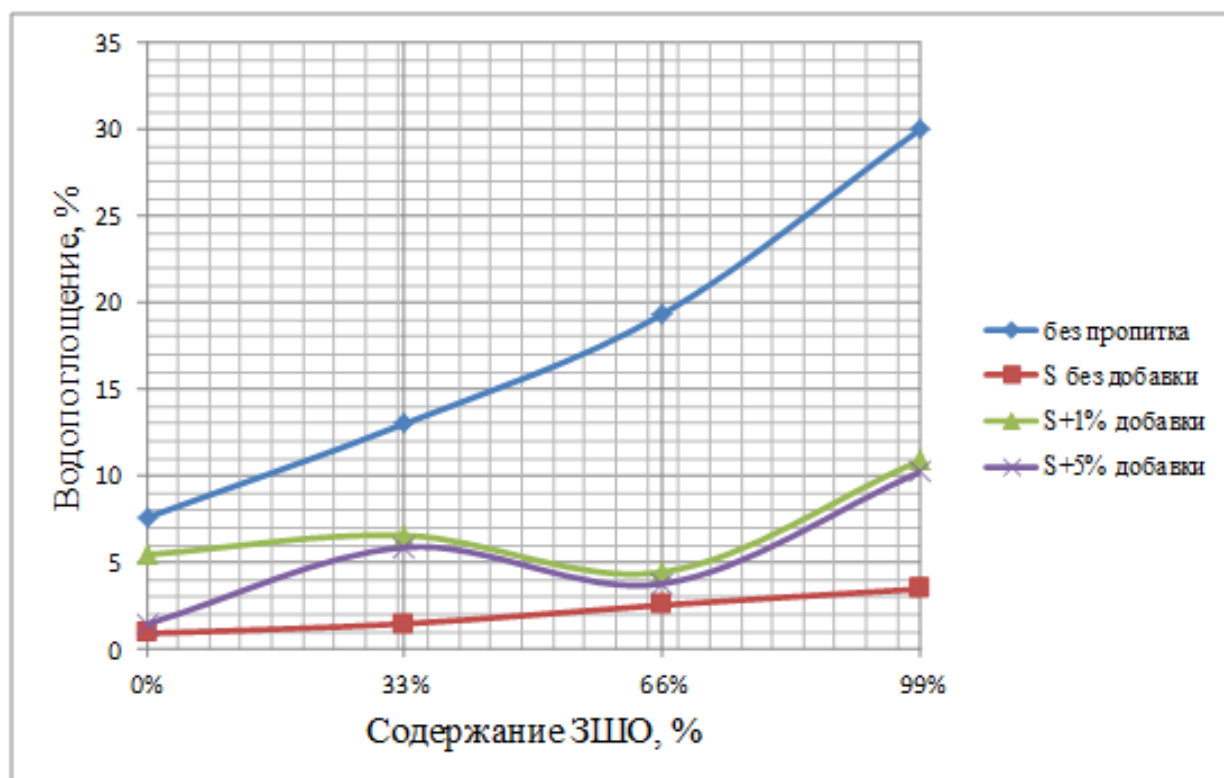


Рис. 4.4. Зависимость водопоглощения образцов бетона от процентного содержания ЗШО

Водопоглощение образцов, пропитанных обычным расплавом серы, уменьшилось в 8 раз, а образцов, пропитанных в модифицированном серном расплаве, уменьшилось в 2,5 раза по сравнению с непропитанными образцами. Эти результаты можно объяснить тем, что сера проникла в поры образцов, заполнив пустоты, и создала защитный слой, тем самым в несколько раз увеличив водостойкие свойства бетона, а также образцов, модифицированных золошлаковыми отходами. Также как и на рис. 4.3, графики образцов, пропитанных в модифицированном серном расплаве, занимают промежуточное положение из-за низкотемпературного интервала пропитки, при котором вяз-



кость модифицированного расплава выше, чем у обычного расплава серы.

Как видно из рис. 4.5, плотность образцов уменьшается с увеличением количества ЗШО в их составе. Плотность образца 4 состава уменьшилась в 1,5 раза по сравнению с образцом 1 состава цементного бетона. Это обусловлено образованием большого числа пор, вследствие чего уменьшаются плотность и прочность исходных образцов и увеличивается водопоглощение.

Плотность образцов, пропитанных в серном расплаве, выше в 1,4 раза, чем плотность непропитанных образцов. Это говорит о наилучшем заполнении пор образцов серным расплавом и, как следствие, образовании прочной и водостойкой структуры. График образцов, пропитанных модифицированным серным расплавом, занимает промежуточное положение.

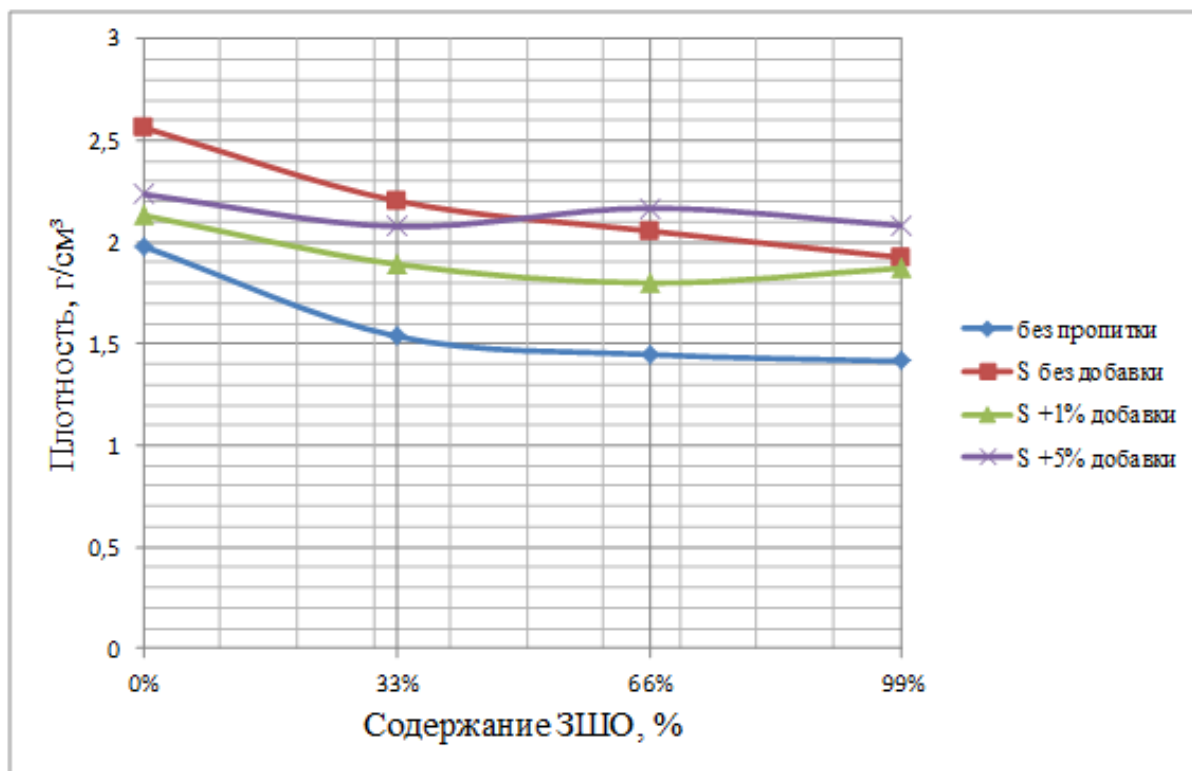


Рис. 4.5. Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО

Испытания на теплофизические свойства (рис. 4.6) показали уменьшение теплопроводности образцов с повышением в них доли золошлаковых отходов. Как следует из зависимости «теплопроводность – количество ЗШО в образце», с повышением доли ЗШО теплопроводность бетона существенно понижается с 0,3493 до



0,1152 Вт/м°С для образцов цементного бетона и с 0,182 до 0,1152 Вт/м°С для образцов, пропитанных серным расплавом. Для образцов, пропитанных модифицированным расплавом серы, эти значения снижаются с 0,155 до 0,1392 Вт/м°С.

При повышении количества ЗШО снижается плотность, увеличивается количество пор. Формирование высокопористой структуры обеспечивает материал низким теплопроводным свойством. Повышение пористости, с одной стороны, понижает теплопроводность образцов и повышает возможность получения большей глубины пропиточного слоя. С другой стороны, сера покрытия влияет на теплопроводность цементного бетона.

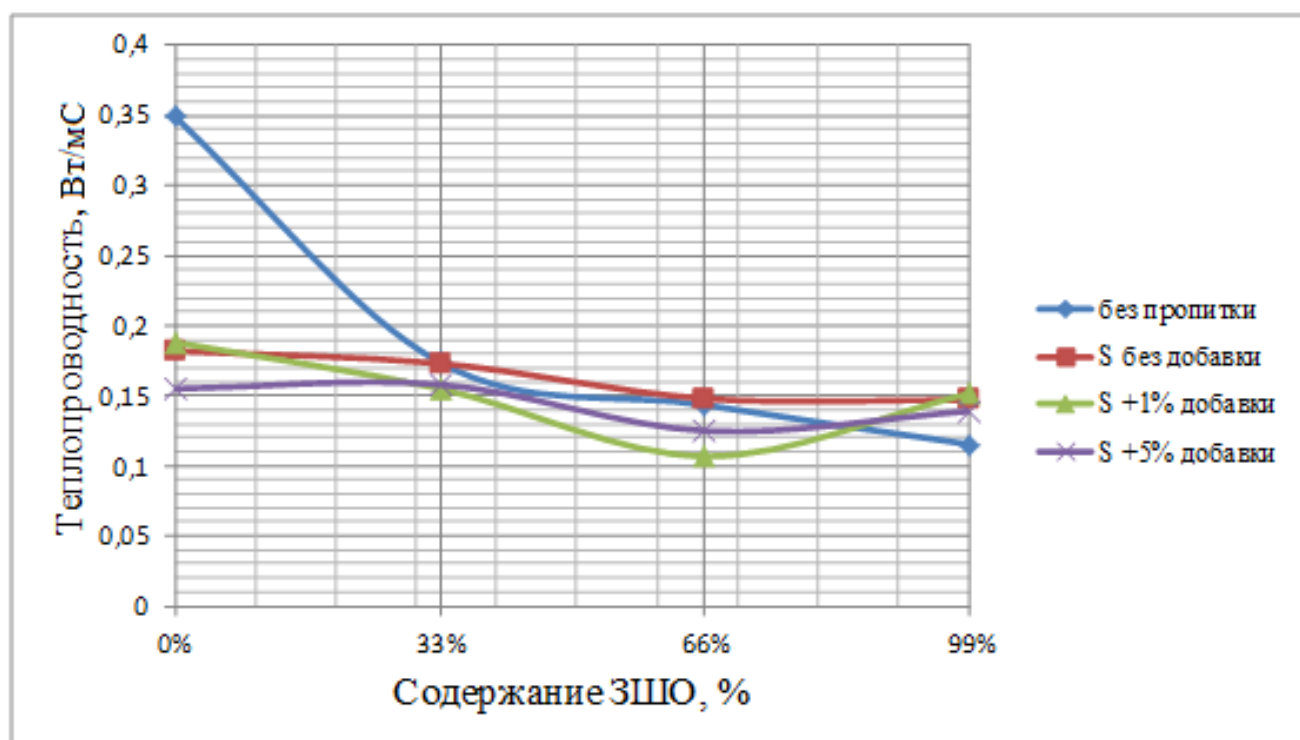


Рис. 4.6. Зависимость теплопроводности образцов бетона от процентного содержания ЗШО

В результате одновременного воздействия этих факторов суммарная теплопроводность образцов изменяется через минимум в точке, отвечающей составу цемент:ЗШО:песок = 1:2:1. По всей видимости, именно в образцах такого состава формируются поры размера, оптимального для максимальной пропитки в серном расплаве. На это указывают также значения прочности, плотности и водопоглощения пропитанных образцов.



4.2. Исследование структуры цементного бетона и защитного покрытия

На фотографиях (рис. 4.7–4.10) представлены образцы цементного бетона и бетона, имеющего в своем составе в качестве мелкого заполнителя золошлаковый отход.

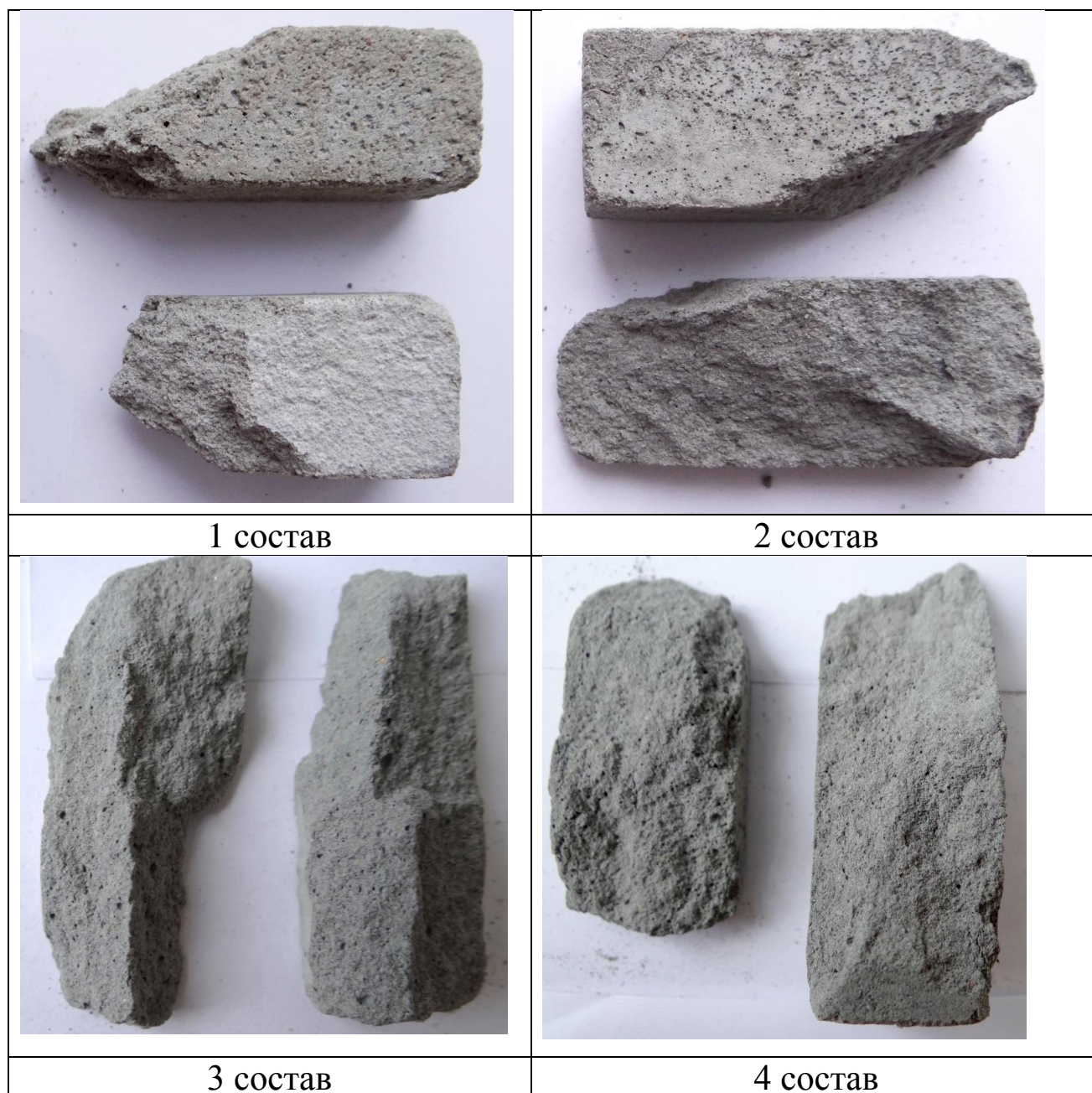


Рис. 4.7. Фотографии образцов бетона различного состава без пропитки

Как видно на рис. 4.7, структура образца 1 состава плотная. Пор в образце как на поверхности, так и по всему объему после раскола



практически не наблюдается. Образец 2 состава имеет малопористую и плотную структуру. Сильнопористая, рыхлая структура и большое количество открытых пор наблюдаются у образца 4 состава. Образец 3 состава имеет рыхлую структуру, но поры там более мелкие, чем в образце 4 состава. Пористая и рыхлая структура образцов обусловлена наличием в их составе ЗШО.

На рис. 4.8 представлены образцы цементного бетона после пропитки в обычном серном расплаве. После раскола образцов можно увидеть, что сера заполнила все поры и каналы (светлые включения), пропитка прошла по всему объему.

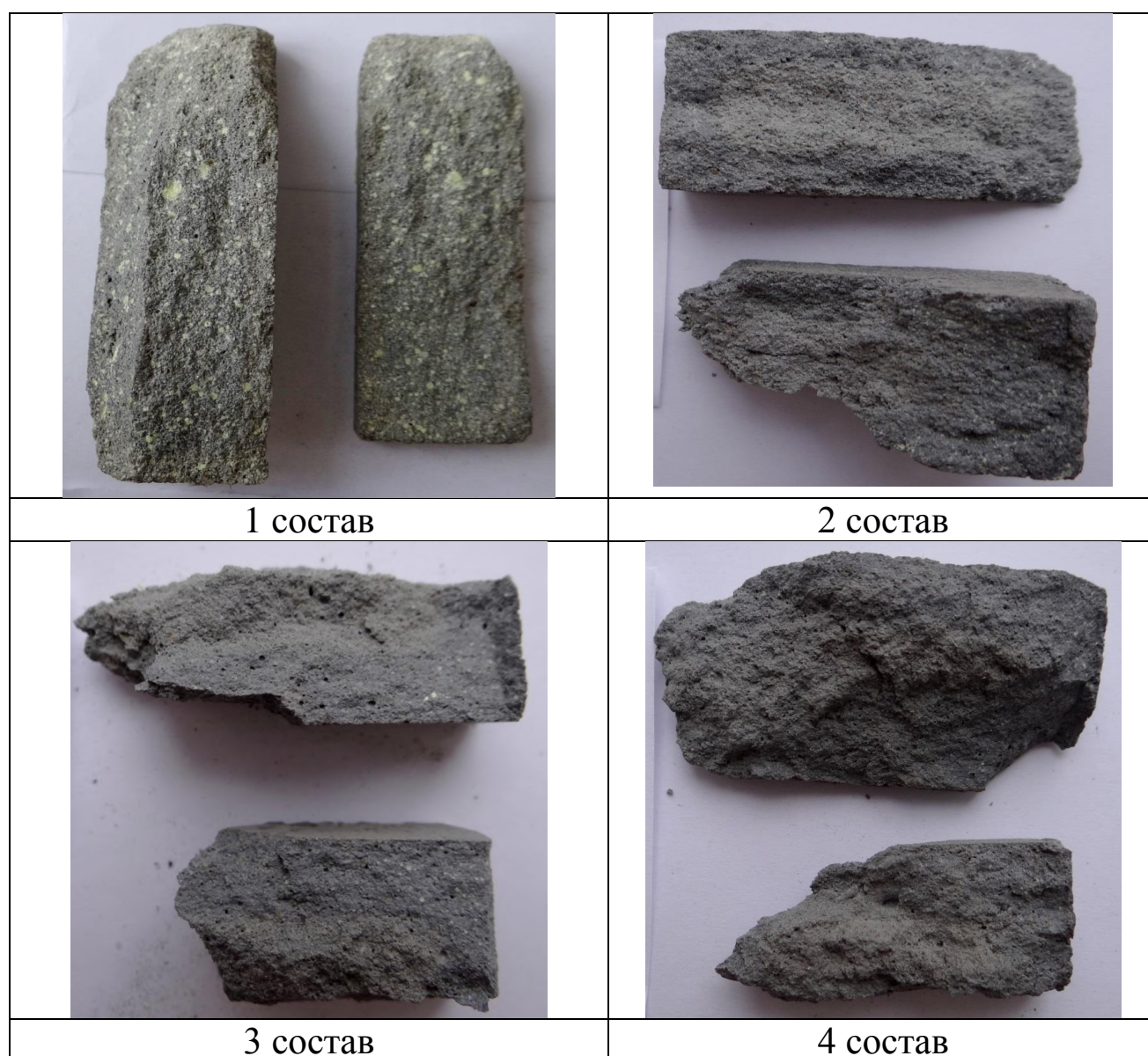


Рис. 4.8. Фотографии образцов бетона различного состава с пропиткой в серном расплаве



На рис. 4.9 представлены фотографии образцов цементных бетонов, пропитанных модифицированным расплавом серы. На фотографиях отчетливо видно, что пропитка прошла поверхностно и границы проникновения выделены более темным оттенком. Это обусловлено низкотемпературным интервалом пропитки, при котором вязкость модифицированного расплава выше, чем у обычного расплава серы. При этом процесс пропитки осуществляется не по всему объему, а лишь поверхностно.

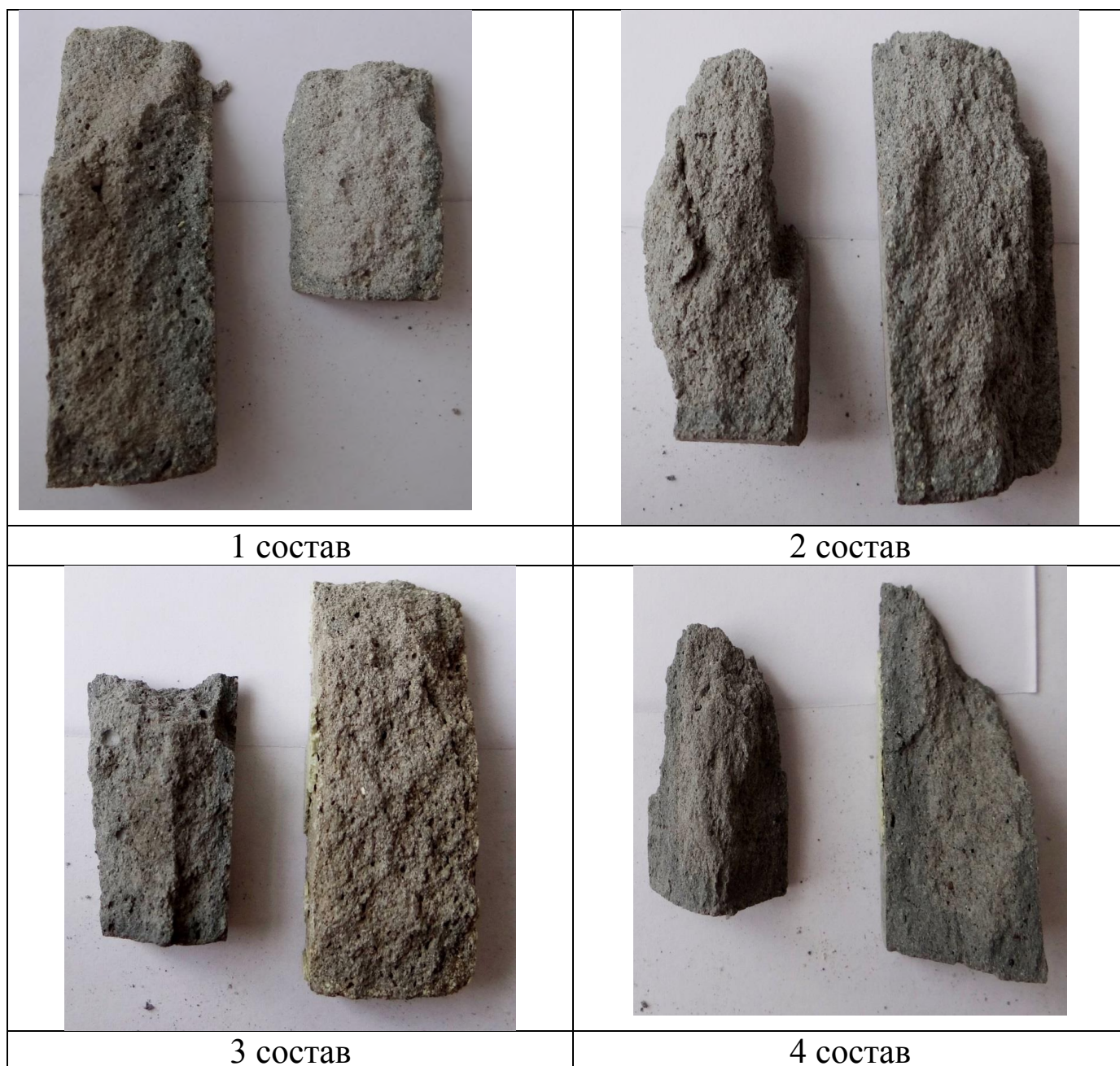


Рис. 4.9. Фотографии образцов бетона различного состава с пропиткой в серном расплаве с 1 % содержанием модификатора $TiCl_4$



На рис. 4.10 представлены фотографии образцов цементного бетона, пропитанных в разных температурных интервалах. При 150 °С пропитка прошла лишь поверхностно. Наилучший результат наблюдается при 140 °С, вязкость модифицированного серного расплава ниже, чем вязкость чистого серного расплава. При данной температуре пропитка образца прошла по всему объему образца. На фотографии можно наблюдать заполнение всей поровой структуры бетона.



Образец 3 состава цементного бетона, пропитанного в 1 % модифицированном серном расплаве при 140 °С



Образец 3 состава цементного бетона, пропитанного в 1 % модифицированном серном расплаве при 150 °С

Рис. 4.10. Фотографии образцов бетона с пропиткой в серном расплаве с 1 % содержанием модификатора $TiCl_4$ при разных температурах



Рассмотрев рис. 4.7–4.9, можем наблюдать взаимосвязь структуры полученных образцов цементного бетона с его физико-механическими свойствами. Например, образцы бетона без пропитки имеют самое высокое водопоглощение, так как введение ЗШО в состав увеличивает пористость материала. Также высокопористая структура уменьшает плотность и прочность образцов.

У образцов бетонов, пропитанных расплавом серы, происходит заполнение пор по всему объему и формируется надежный защитный слой, обуславливающий высокую прочность и водостойкие свойства. При сравнении размеров пор у образцов можно сказать о том, что поры образца третьего состава более крупные и открытые. В результате такой структуры пропитка и заполнение пор происходят легче и на большую глубину.

Пропитка образцов существенно улучшает физико-механические свойства бетонных образцов с содержанием ЗШО. Проведены рентгенофазовые исследования с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. Режим съемки CuK-излучение, 40 kV, 30 mA, шаг сканирования – 0,02, экспозиция – 1 с. Результаты исследований приведены на рис. 4.11.

Как видно из рентгенограммы поверхностного слоя образца, он состоит 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 $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

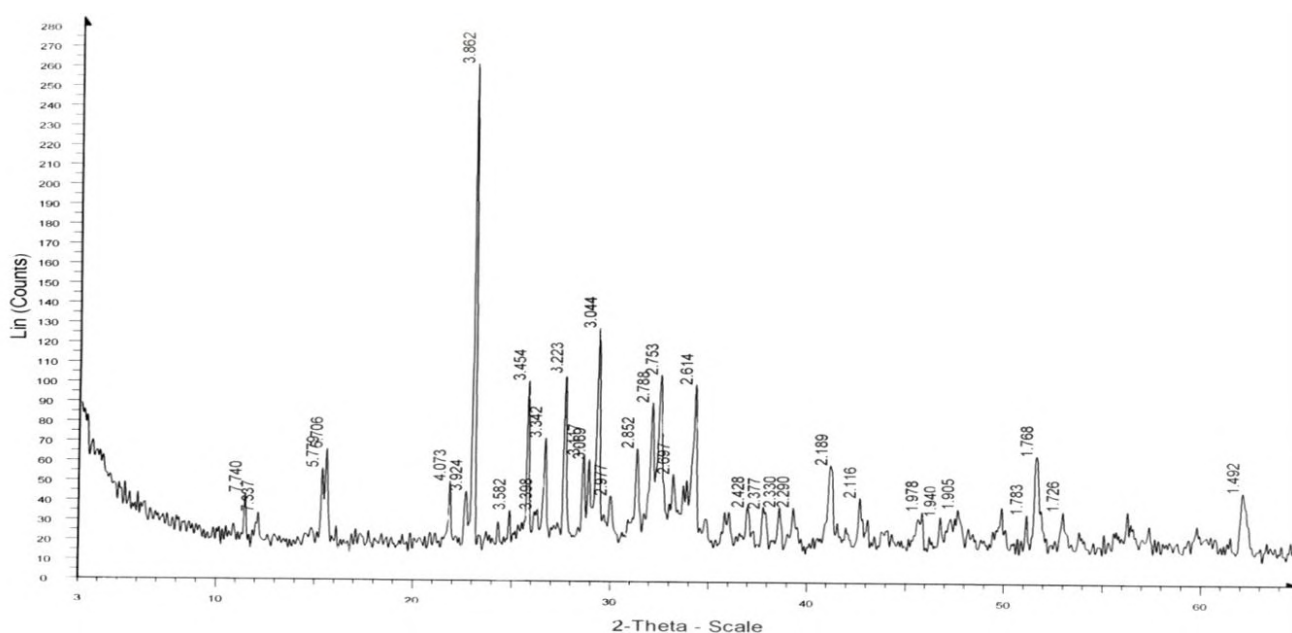


Рис. 4.11. Рентгенограмма поверхностного слоя образца с ЗШО, пропитанного расплавом серы

4.3. Пропиточные технологии с применением серных отходов нефтегазового комплекса при получении теплоизоляционных материалов

На основании полученных результатов исследований была предложена технология изготовления теплоизоляционных материалов, содержащих золошлаковые отходы, с применением в пропиточных технологиях серных отходов нефтегазового комплекса. Принципиальная блок-схема представлена на рис. 4.12.

Технология изготовления данного материала заключается в следующем: исходные материалы предварительно измельчают и просеивают во избежание попадания в раствор крупных частиц. Затем компоненты, взятые в определенных соотношениях, смешивают до однородного состояния и из полученной смеси формируют изделия необходимой геометрии и размеров. Через 28 сут, когда образцы бетона наберут прочность, материал просушивают при температуре 100 °С в течение 60 мин и подвергают пропитке в серном расплаве модифицированном TiCl_4 – 1 %. Температура серного расплава составляет 140 °С, продолжительность пропитки – 60 мин. Далее производится охлаждение, после чего материал может считаться готовым.

Технология изготовления серобетона состоит из следующих этапов: приемка сырья, приготовление бетонной смеси, формовка, сушка, пропитка и складирование готовых изделий.

Прием исходных материалов. Цемент на завод поступает авто-транспортом или железнодорожным транспортом и разгружается в пневмоподъемник. Материал при помощи аэрожелоба поступает в цементные силосы. Смесь воздуха и цемента, подаваемого пневмовинтовым насосом, проходя через осадительный циклон, очищается в фильтрах и удаляется в атмосферу. Цемент поступает в расходный бункер ПЦ.

Золошлаковые отходы на завод поступают железнодорожным транспортом и разгружаются шнековым питателем и при помощи подъемного элеватора в силосы ЗШО. Затем ЗШО с помощью шнекового питателя поступают в вибрационный грохот, где просеиваются от грубых включений. Грубые включения поступают в молотковую мельницу, после дробления снова подъемным элеватором перемещаются в силосы ЗШО. ЗШО после вибрационного грохота, смесь воздуха и ЗШО, подаваемых пневмовинтовым насосом, проходя через осадительный циклон, очищаются в фильтрах и удаляются в атмосферу. Золошлаковые отходы поступают расходный бункер ЗШО.



Рис. 4.12. Принципиальная блок-схема получения теплоизоляционных материалов на основе цемента, золошлаковых отходов теплоэнергетики и серных отходов нефтехимического комплекса

Песок доставляется на завод железнодорожными вагонами или самосвалом и через пластинчатый питатель и ленточный конвейер поступает в штабельный склад. Далее ленточным конвейером поступает в поворотную воронку, которая распределяет песок в расходный бункер.



Порошкообразная сера поступает железнодорожным транспортом в вагонах бункерного типа. Из вагона через пластинчатый питатель и ленточный конвейер поступает в штабельный склад.

Подготовка расплава серы. Со штабельного склада сера поступает в пластинчатый питатель и ленточным конвейером перемещается в сероплавильную установку. Сероплавитель представляет собой закрытую емкость с двойной стенкой и теплоизолирующим слоем снаружи. Обогрев плавителя происходит циркуляцией термического масла между стенками. Теплоноситель нагревается маслонагревателем до температуры 150–200 °С, циркуляцию производят насосом. Модификатор добавляют после плавления серы из бункера с добавкой. Жидкую серу по утепленным трубопроводам насосом перекачивают в пропиточный аппарат.

Приготовление золошлакобетонного раствора. Из расходных бункеров цемент, ЗШО и песок с помощью весового дозатора перемещают в сборную воронку. Эта смесь с помощью поворотной воронки распределяется по бетоносмесителям, где тщательно перемешивается и добавляется необходимое количество воды с помощью жидкостного дозатора из расходного бункера для воды. Из бетоносмесителя раствор подается в кубель адресной подачи, который доставляет его в формовочный узел.

В формовочном узле происходит следующее: автомат загрузчик захватывает формы, которые предварительно очищаются зачистной установкой и смазываются маслом распылительной установкой, и доставляет их на вибропресс, в котором формуются серобетонные изделия. Отформованные изделия автомат – укладчик укладывает на сетчатые поддоны, которые вилочным погрузчиком доставляются на склад отформованных изделий, где изделия сушатся и набирают прочность.

Пропитка модифицированным серным расплавом. Изделия после сушки, уложенные на сетчатые поддоны, с помощью крана загружаются в пропиточный аппарат (ванну), где происходит пропитка расплавом серы в течение 60 мин. Во избежание затвердевания расплава серы пропиточную ванну необходимо обогревать. Обогрев можно осуществить индукционным способом, принцип которого описан ниже.

В стенке ванны при включении катушки в сеть с частотой 50 Гц будет происходить преобразование электроэнергии в тепло в основном на глубине до 7 мм от наружной поверхности. Далее тепло будет

переноситься к расплаву серы путем теплопроводности. Таким образом, к расплаву серы снаружи через стенку ванны подводят не тепловую, а электрическую энергию, 95 % которой превращается в тепло непосредственно в стенках ванны. Это создает значительное преимущество в поддержании заданной температуры расплава. Включение или выключение электроэнергии производится контактором. Для поддержания постоянной температуры расплава необходимо лишь знать точное фактическое значение температуры.

Стальная ванна пропитки окружена индукционной катушкой из медных шин, залитых в жароупорный бетон. В качестве теплоизоляционного материала применяют шлаковую вату, которую закладывают в пространство между стенкой ванны и индукционной катушкой. Ванна установлена на бетонном фундаменте, который возвышается над полом и имеет приемку для возможности слива расплава при аварии.

Электрическая часть установки пропитки с индукционным обогревом состоит из силового шкафа с ручным включением питания, контакторами, силовой защитой, трансформаторами тока и напряжения для питания приборов контроля, щита управления с вольтметром для измерения напряжения сети, амперметром фазового тока, потенциометром для регулирования температуры, регистрирующим прибором для записи температуры серного расплава, конденсаторных батарей и дросселей, обеспечивающих симметричную нагрузку фаз в сети.

После 60 мин пропитки изделия вынимаются с помощью крана и отправляются на склад пропитанных изделий, где они остывают и сушатся. Со склада пропитанных изделий виловым погрузчиком изделия доставляются в упаковочный узел, где автомат-перекладчик укладывает плитки на поддон, а затем автомат-пакетировщик их пакетирует. Вилочный погрузчик доставляет их на склад готовых изделий.

Система очистки от диоксида серы. При плавлении серы образуются отходящие газы, содержащие диоксид серы. Для их очистки применяют комплексные методы. Степень очистки в комплексных методах обычно составляет 90 %.

Отходящие газы сначала очищают от пыли и хлоридов в пылеуловителе, орошаемом водой. После этого газ подают в тарельчатый скруббер, орошаемый циркулирующей аммонизированной жидкостью, в состав которой входят ионы железа и этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК). При контактировании жидкости и газа поглощается 90 % SO_2 . Часть жидкости после скруббера отводят на окисле-



ние, которое проводят, барботируя атмосферный воздух через раствор бисульфата аммония. Продукты реакции подкисляют серной кислотой до $\text{pH}=0,5$, затем охлаждают в холодильнике до $0-(-10)^\circ\text{C}$, что позволяет кристаллизовать 90 % ЭДТК. Ее отделяют от раствора в центрифуге и возвращают в скруббер. Содержащийся в маточной жидкости имидодисульфат аммония и дитионат разлагают при нагревании до $120-130^\circ\text{C}$ и при давлении 0,3 МПа до сульфата аммония. Выделяющийся диоксид серы направляют в основной скруббер. Затем жидкость нейтрализуют аммиаком в нейтрализаторе, концентрируют в аппарате и направляют на кристаллизацию сульфата аммония в кристаллизатор. Выпавшие кристаллы сульфата аммония отделяют от раствора в центрифуге, а раствор возвращают в нижний контур абсорбера. Полученный сульфат аммония обычно используют как удобрение; при этом оно отличается от обычного промышленного наличием микроэлементов из золы, что существенно повышает товарные свойства отхода сероочистки.

При производстве гранулированного сульфата аммония с более высокими товарными свойствами и при получении аммиака по мировым ценам доход от продажи отходов сероочистки позволяет полностью окупить эксплуатационные расходы на сероочистку, а в некоторых случаях и стоимость всей установки.



5. РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ И СЕРНЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИДА БАРИЯ И ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ

Интенсивное развитие атомной энергетики и промышленности, масштабное внедрение ядерно-энергетических объектов практически во все отрасли жизнедеятельности человека выдвигает на первый план проблему обеспечения норм радиационной безопасности и защиты персонала, работающего с излучением. Известны составы силикатных и серных композиционных материалов, обладающих радиационно-защитными свойствами. Среди них особое место занимают материалы на основе техногенных отходов, которые позволяют решать как материаловедческие и технико-экономические, так и экологические вопросы. Эффективно применение барий соединений, способных удерживать или снижать пропускаемость излучений. Так, известно применение сульфата бария как рентгенопоглощающего компонента при проведении рентгеноскопических исследований желудка. Введение в состав цементных и силикатных бетонов соединений бария, на наш взгляд, должно способствовать приданию материалу рентгенозащитных свойств.

Утилизация отходов, образующихся в результате деятельности предприятий химической промышленности, которые могут содержать вредные вещества, представляющие угрозу для человека и окружающей среды своим токсическим воздействием является актуальной экологической и технико-экономической проблемой в ряде регионов России и за рубежом. В Татарстане ежегодно образуется более 300 т серных отходов на Минибаевском ГПЗ и более 100 т отходов химического производства хлорида бария на Менделеевском химическом заводе им. Л. Я. Карпова.

Так, существенной проблемой является нахождение путей применения многотоннажных золошлаковых отходов тепловых электростанций, которые занимают значительные площади и создают угрозу экологической безопасности республики Татарстан. Отвальные золошлаковые отходы (ЗШО) представляют собой доступное дешевое и недефицитное сырье.

Переработка отходов промышленности и теплоэнергетики в строительные композиционные материалы – один из эффективных и экономически обусловленных путей их применения. Использование

отходов помогает выполнить две задачи: утилизировать отходы производств, которые накапливаются в больших количествах в отвалах, а также придавать новые свойства материалам. А переработка дешевых отходов экономически целесообразна и позволит решить экологическую проблему.

В этой связи очень важным является правильный подбор рецептуры, который бы обеспечил формирование высоких прочностных, эксплуатационных свойств и долговечность материалов.

5.1. Радиационно-защитные бетоны и технологии их изготовления с применением промышленных отходов

Бетоном называется искусственный камень, образовавшийся в результате твердения рационально подобранной, хорошо перемешанной и уплотненной смеси минерального вяжущего вещества, воды и наполнителя. Смесь этих материалов до начала твердения называют бетонной [41].

В результате взаимодействия между вяжущим веществом и водой образуется новое соединение в виде клейкого теста, которое покрывает тонким слоем зерна мелкого и крупного наполнителя, а после затвердевания превращает бетонную смесь в прочный монолитный камень – бетон.

Наполнители (песок, щебень или гравий) занимают до 80–85 % объема бетона и образуют его жесткий скелет. Применяя наполнители с различными свойствами можно получить бетоны с разнообразными физико-механическими показателями.

В качестве гидравлического вяжущего применяют портландцемент – вещество, твердеющее на воздухе и в воде, получаемое путем совместного тонкого помола клинкера и необходимого количества гипса. Клинкер получается в результате обжига до спекания сырьевой смеси надлежащего состава, обеспечивающего преобладание в клинкере силикатов кальция. Гипс при помоле клинкера должен добавляться в таком количестве, чтобы содержание SO_2 в портландцементе было не менее 1,5 % и не более 3,5 %. Каждый процент гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) вносит в цемент 0,47 % SO_2 [42].

Портландцемент выпускается как без добавок, так и с активными минеральными добавками в количестве до 15 % от веса цемента. Чтобы придать цементу особые свойства (пониженная водопотребность, повышенное воздухоудерживание, гидрофобные свойства и т. д.)



в цемент вводятся специальные добавки [43]. В соответствии с ГОСТ [44] получаемый портландцемент будет делиться на пять марок: 250; 300; 400; 450 и 500.

Для приготовления бетона используются природные, искусственные (или их смеси) фракционированные кварцевополевошпатовые пески, представленные в виде двух фракций – крупной (размерами зерен 1,25–5 мм) и мелкой (размерами зерен 1,4–0,63 мм). Зерновой состав крупного и мелкого заполнителя после фракционирования должен отвечать требованиям ГОСТ [45].

Щебень, получаемый дроблением прочных плотных горных пород, применяют в качестве крупного заполнителя в бетонах. Согласно ГОСТ [46] прочность щебня при сжатии в насыщенном водой состоянии должна превышать прочность бетона более чем в полтора раза.

Бетоны классифицируют по следующим важнейшим признакам: виду вяжущего вещества, объемной массе, крупности заполнителя, морозостойкости, прочности и назначению.

Классификация по объемной массе считается основной. Бетон делят на особо тяжелый, объемной массой более 2500 кг/м³; тяжелый – 1800–2500 кг/м³; легкий – 500–1800 кг/м³; особо легкий – менее 500 кг/м³.

Бетоны по виду вяжущего вещества бывают цементными, изготовленными на гидравлических вяжущих веществах (портландцементных) и их разновидностях; силикатные – на известковых вяжущих в сочетании с силикатными или алюминатными компонентами; гипсовые – с применением гипсоангидридных вяжущих; на органических вяжущих материалах.

Тяжелый бетон изготовляют на цементе и обычных плотных заполнителях, а легкий – на цементе из естественных или искусственных пористых заполнителей. Разновидностью легких бетонов является ячеистый бетон, представляющий собой затвердевшую смесь вяжущего вещества, воды, тонко дисперсного кремнеземистого компонента и порообразователя. Этот бетон отличается высокой пористостью (до 80–90 %) при равномерном распределении мелких пор. Силикатные бетоны получают из смеси кварцевого песка и извести с последующим твердением изделий в автоклаве при давлении 0,9–1,6 МПа и температуре 174,5–200 °С.

В зависимости от крупности применяемых наполнителей различают бетоны мелкозернистые с заполнителем размером до 10 мм и крупнозернистые с заполнителем размером 10–150 мм [47–50].

Использование отходов промышленности в производстве конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных легких бетонов позволяет значительно повысить эффективность легкого бетона и снизить его себестоимость за счет уменьшения стоимости наполнителей и количества применяемого цемента. Кроме того, замена таких затратных и дефицитных искусственных пористых заполнителей, как керамзитовый гравий, аглопорит, керамзитовый песок, позволяет уменьшить топливно-энергетические и материальные затраты, связанные с производством легкого бетона [51–54].

В качестве наполнителей для серобетона используются те же материалы, что и для обычного (на основе цемента). Это гравий, песок, щебень, керамзит, доменный шлак и т. д. Конечно же, за исключением тех материалов, которые не способны выдержать высокую температуру (например, пенополистирол). Ведь серу непосредственно перед соединением с наполнителем нагревают до температуры свыше 140 °С. Для поддержания температуры наполнители также нагревают.

Нагреваясь, сера выполняет роль жидкого составляющего. Наполнитель в составе серобетона после остывания представляет собой структурообразующую основу, на поверхности которой происходит кристаллизация серы. Твердение смеси происходит в процессе ее остывания, все составляющие серного бетона превращаются в монолитную структуру. Конструкция, изготовленная из смеси легкого серобетона, обладает высокими теплотехническими показателями, устойчива к химическому воздействию солей, кислот и масел.

Радиационно-защитные бетоны. Интенсивное развитие атомной энергетики и промышленности, широкое внедрение ядерно-энергетических объектов практически во все отрасли жизнедеятельности человека выдвигает на первый план проблему обеспечения норм радиационной безопасности. Это может быть достигнуто, если строительные конструкции экранируемых объектов, которые подвергаются воздействию ионизирующих излучений будут изготовлены с применением материалов, обладающих высокими показателями радиационно-защитных свойств.

К радиационно-защитным бетонам относятся специальные бетоны, способные защитить от воздействия радиационных излучений. При производстве бетона радиационно-защитного в качестве добавки наполнителя используются железорудная крошка, минеральные наполнители или чугунная дробь [55].

Известны различные способы изготовления радиационно-защитных бетонов. Рассмотрим один из них. Изобретение относится к изготовлению особо тяжелых радиационно-защитных строительных материалов и может быть использовано для изготовления железобетонных контейнеров для хранения и/или транспортировки отработавшего ядерного топлива. В способе получения особо тяжелого радиационно-защитного высокопрочного бетона, включающем подготовку входящего в состав компонентов бетона влагоудерживающего железосодержащего тяжелого заполнителя в виде отходов из продукции черной металлургии путем его предварительного перемешивания с водой, приготовление бетонной смеси идет в смесителе путем перемешивания заполнителя с сухими компонентами бетонной смеси и водой затворения. Последующую укладку бетонной смеси в изделие, ее уплотнение, герметизацию конструктивными элементами изделия, в процессе предварительного перемешивания тяжелого заполнителя с водой в качестве последней первоначально вводят воду затворения объемом $1/3$ от ее расчетного количества на замес, а затем добавляют избыточную воду и дополнительно к ним вводят суперпластификатор до 5 % по массе избыточной воды и воды затворения. Предварительное перемешивание осуществляют до предела насыщения заполнителя избыточной водой, водой затворения с суперпластификатором до 80 % от водопоглощения заполнителя в течение 2–3 мин, после чего насыщенный заполнитель незамедлительно вводят в процесс перемешивания с другими компонентами, причем в качестве отходов из продукции черной металлургии используют бой железосодержащих брикетов или окатыши железной руды. Технический результат – повышение защитных свойств бетона, прочности, плотности, коррозионной стойкости и долговечности [55–56].

Изобретение относится к строительству, а именно к технологии получения особо тяжелых радиационно-защитных строительных материалов, и может быть использовано для производства изделий из особо тяжелого радиационно-защитного высокопрочного бетона, применяемых преимущественно для изготовления железобетонных (металлобетонных) контейнеров, предназначенных для хранения и/или транспортировки, например, отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

При прочих равных условиях чем выше содержание воды в бетоне, тем выше сопротивление бетона проникающей радиации и выше радиационно-защитные показатели, что связано с наличием в составе воды водорода как элемента с малым атомным весом, который являет-



ся защитным барьером от поглощения нейтронного излучения, от недопустимого выхода в окружающую среду ядерных излучений помещенных в контейнер ОЯТ, что влияет на экологическую безопасность окружающей среды [57]. Заявляемый способ позволяет осуществить повышение сопротивляемости материала проникающей радиации и одновременно сохранить высокие показатели плотности и прочности, а также увеличить эксплуатационный срок службы бетона.

Анализ технического уровня в указанной области техники показал, что известны способы изготовления бетона, включающие приготовление бетонной смеси с влагонасыщенным заполнителем, перемешивание его в смесителе с остальными компонентами смеси [58–62]. Также известны различные способы приготовления радиационно-защитных бетонов:

- с предварительной подготовкой входящих в состав компонентов заполнителя, включающей его насыщение путем перемешивания с водой [63];

- включающий приготовление бетона с предварительным влагонасыщением влагоносителя посредством воды затворения, приготовление бетонной смеси путем перемешивания заполнителя с сухими компонентами бетонной смеси [64];

- включающий приготовление бетонной смеси с предварительной подготовкой входящего в состав ее компонентов заполнителя, включающей его перемешивание с водой с последующим введением остальных компонентов смеси, приготовление бетонной смеси, укладку в изделие [65].

Из известных технических решений необходимо отметить способ изготовления особо тяжелого радиационно-защитного высокопрочного бетона, включающий подготовку входящего в состав компонентов бетона влагоудерживающего железосодержащего заполнителя в виде отходов и продукции черной металлургии путем его предварительного перемешивания с водой, приготовление бетонной смеси в смесителе путем перемешивания заполнителя с сухими компонентами бетонной смеси и водой затворения, последующую укладку бетонной смеси в изделие, ее уплотнение, герметизацию бетонной смеси конструктивными элементами изделия [66].

При решении указанной задачи был достигнут технический результат, заключающийся в создании способа изготовления особо тяжелого радиационно-защитного высокопрочного бетона, позволяющего повысить радиационную защищенность путем консервации допол-

нительного количества избыточной влаги в объеме железосодержащего заполнителя, что одновременно позволило увеличить степень гидратации цемента в стандартный и последующий период твердения бетона, что, как известно, приводит к повышению защитных свойств от нейтронного излучения и основных показателей его качества (прочности, плотности, коррозионной стойкости, долговечности). Это увеличило эксплуатационный срок службы бетона, а следовательно, и изделий из него.

Указанный способ изготовления позволяет сочетать такие качества бетона, как высокая плотность и прочность, повышенная сопротивляемость проникающей радиации. При этом данный способ применим только к тяжелым особо прочным бетонам, в которых используются влагоудерживающие особо тяжелые и прочные железосодержащие заполнители в виде отходов и продукции черной металлургии с высокой пористостью, доступной для заполнения водой порядка от 2 до 4 %, такие как окалина, и отходы производства черной металлургии (бои железосодержащих брикетов, окатыши железной руды).

Технология получения особо тяжелого радиационно-защитного высокопрочного бетона состоит в следующем. Процесс получения бетона начинают с подготовки влагоудерживающего железосодержащего заполнителя. Далее добавляют часть воды затворения объемом, равным $1/3$ от ее расчетного количества на замес, для определенного состава бетона в расчете на 1 м^3 бетонной смеси, затем дополнительно добавляют избыточную воду объемом, определяемым в зависимости от объема пор и предела их насыщения для указанных видов заполнителей, приходящимся на 1 м^3 бетонной смеси (от 35 до 55 л на 1 м^3 при пористости порядка 2–4 %, интервал диктуется используемыми видами тяжелых заполнителей), и дополнительно в указанные объемы избыточной воды и воды затворения вводят суперпластификатор [67] до 5 % от их суммарной массы. И затем осуществляют предварительное перемешивание избыточной воды, воды затворения и суперпластификатора до предела насыщения ими заполнителя до 80 % от водопоглощения конкретного заполнителя (окалина, брикеты или окатыши) в течение 2–3 мин. Как показал эксперимент, при более длительном времени перемешивания, а следовательно, и водопоглощении более 80 %, возрастает величина водоцементного отношения, что приводит к недопустимому снижению показателей прочности и плотности бетона. В зависимости от требований к бетону расчетные объемы заполнителей и виды составных компонентов указанной смеси могут меняться,



но время предварительного перемешивания и величины указанных выше пределов остаются неизменными. В качестве заполнителей в особо прочном сверхтяжелом бетоне для металлобетонных контейнеров используются высокопрочные и тяжелые отходы или продукты черной металлургии, обладающие водопоглощением (по пористости) от 2–4 %, с пределом насыщения до 80 % по массе и способностью долго удерживать влагу. Момент насыщения заполнителя избыточной водой определяют экспериментально посредством взвешивания высушенного заполнителя и насыщенного и определения в процентах разницы весов к объему массы заполнителя, что и должно составлять величину до 80 % за период времени до 2–3 мин.

Введение в процесс предварительной подготовки заполнителя раствора суперпластификатора в избыточной воде и в воде затворения до 5 % по их массе позволяет создать эффект гидравлической смазки, уменьшая внутреннее трение при прохождении раствора суперпластификатора в порах и других несплошностях заполнителя, ускоряя и увеличивая объем водонасыщения. Поверхность зерен заполнителя приобретает свойство гидрофильности, что в сочетании с гидрофильными частицами цемента в дальнейшем приводит к снижению водоцементного отношения без уменьшения пластических свойств бетонной смеси.

Далее остальные входящие в состав бетона сухие компоненты бетонной смеси дозируются, в том числе и оставшаяся часть воды затворения в количестве $2/3$ от расчетного объема на замес, а также оставшаяся часть расчетного объема суперпластификатора на замес.

Заполнитель, насыщенный указанной водой с растворенным в ней суперпластификатором, после завершения предварительного перемешивания (2–3 мин) незамедлительно вводится в процесс перемешивания с другими компонентами бетонной смеси.

Для этого компоненты бетонной смеси последовательно загружают в смеситель с насыщенным заполнителем в определенном порядке, диктуемом составом бетона. Например, в порядке очередности вводят мелкий тяжелый заполнитель – дробь чугунную, добавку НТФ, портландцемент и оставшиеся суперпластификатор и воду затворения, уменьшенные на объем, ушедший на предварительное перемешивание. Перемешивают до однородного состояния в течение времени, установленного стандартом для данного типа бетоносмесителя или регламентом на приготовление бетонной смеси особо тяжелого и высокопрочного бетона [68].

Указанные выше объемы в основном избыточной воды и воды затворения с суперпластификатором, поглощенные заранее заполнителем, консервируются в нем и в процессе приготовления в бетонную массу не поступают, оставаясь в теле указанных выше видов заполнителя, так как не успевают выйти из тяжелого заполнителя из-за достаточно короткого срока приготовления бетона, а также из-за существующего молекулярного притяжения молекул указанной смеси к поверхности пор и несплошностей заполнителя, а потому и не изменяют водоцементное отношение, установленное подбором состава бетона. Впоследствии в период твердения, например 28 сут и более, влага в заполнителе будет участвовать в химической реакции цемента с водой, являясь дополнительным источником пополнения химического процесса недостающей водой (элементом «внутреннего ухода» за бетоном). В вариантах осуществления изобретения бетонная смесь может включать те или иные компоненты.

Поступившие компоненты перемешиваются в смесителе. Приготовленную бетонную массу выгружают из смесителя в бадью и укладывают ее в изделие, представляющее из себя металлическую конструкцию, выполненную с полостями, заполняемыми приготовленной бетонной массой, например в контейнер. Далее ее уплотняют глубинными вибраторами. Бетонную массу, находящуюся в изделии, герметизируют конструктивными элементами изделия, например технологической крышкой, при температуре от 10 до 25 °С.

Герметизация бетонной массы исключает частичное или полное испарение избыточной законсервированной в заполнителе воды, которая в дальнейшем длительное время участвует в процессе гидратации цемента, повышая содержание водорода в бетоне, увеличивает его прочность, плотность, а следовательно, и долговечность в длительном процессе эксплуатации изделий. Загрузка изделия отработавшим ядерным топливом производится не ранее чем через 6 месяцев, так как в этот период бетон твердеет при положительной температуре, например от 10 до 25 °С. Предложенный способ проверяли экспериментально в лабораторных условиях [69].

Вместе с этим в других вариациях выполнения бетонная смесь может включать и другие компоненты. Бетонная смесь может дополнительно содержать в качестве мелкого заполнителя, не участвующего в процессе предварительного перемешивания и насыщения, дробь чугунную, а также замедлитель схватывания смеси.



Использование промышленных отходов в производстве бетонов. На удаление отходов производство затрачивает в среднем 8–10 % стоимости производимой продукции. Утилизация промышленных отходов является важным путем снижения затрат и уменьшения ущерба окружающей среде [70].

Одним из крупных потребителей промышленных отходов является промышленность по производству строительных материалов, где удельный вес такого сырья достигает 50 %. Как правило, используют отходы, по составу и свойствам близкие к природному сырью. Это объясняется тем, что переработка техногенных отходов в сырье для искусственных строительных материалов (ИСМ) дешевле, чем переработка природных материалов. Однако при использовании промышленных отходов в сырье для ИСМ возникает другая проблема – безопасность жизнедеятельности и здоровья человека [71].

Угроза безопасности жизнедеятельности, а также возможность ее предотвращения и устранения стали отдельными предметами исследования в общей проблеме организационно-технологической надежности (ОТН) строительного производства. Сформулированный еще в 1997 г. доктором технических наук, профессором В. О. Чулковым принцип организационно-антропотехнической надежности (ОАН) является логическим творческим развитием принципа ОТН и относится к функциональной системе «Безопасность жизнедеятельности», которая в свою очередь является объектом исследования в строительной антропотехнике [72].

Направление в строительной антропотехнике – организационно-антропотехническая надежность искусственных строительных материалов (ОАН ИСМ) – научно-практическая деятельность, направленная на исследование патогенного влияния искусственной среды обитания на человека в жилище. В передовых технически развитых странах более 40 лет существуют научно обоснованные нормативы и регламенты, определяющие экологичность используемых строительных материалов [73].

Рассмотрим вопрос на примере использования золошлаковых отходов ТЭС. Известно, что в России годовой выход золошлаковых материалов удваивается примерно через каждые 10 лет. Ежегодный выход зол и шлаков от сжигания различных видов топлива составляет в целом по стране более 30 млн т. К настоящему времени в отвалах скопилось более 1 млрд т золошлаковых отходов.

Многолетние теоретические и экспериментальные исследования как ведущих научно-исследовательских и учебных институтов, так и других организаций, доказали высокую эффективность применения в производстве бетона и железобетона золошлаковых отходов ТЭС. Золошлаковые отходы от сжигания угля могут быть использованы в производстве цемента [74] (при помоле цементного клинкера) и в качестве добавки (взамен части вяжущего в тяжелых и легких бетонах и растворах) и мелкого заполнителя (вместо части песка и щебня мелкой фракции), а также кремнеземистого компонента при изготовлении изделий из плотных и ячеистых бетонов автоклавного твердения и т. д. [75].

Одной из областей применения золошлаковых материалов в строительстве является использование золы уноса [76]. Золами обычно называют остатки от сжигания твердого топлива. В зависимости от вида сгоревшего топлива золы отличаются содержанием несгоревших остатков. По этому показателю виды твердого топлива располагаются по возрастающей: сланцы, бурые угли, газовые, длинно-пламенные, слабоспекающиеся, антрацит. Размер частиц золы – менее 0,14 мм, зерна более крупного размера относят к шлаковому песку и щебню. Золы уноса (дымоходные золы) более однородны по составу и свойствам, чем золы отвала, поэтому их чаще применяют для приготовления бетона. Физическое влияние золы на свойства бетонной смеси обусловлено ее гранулометрическим составом, благодаря которому она хорошо дополняет состав цемента или мелкого заполнителя. Пригодность золы для изготовления вяжущих и бетонов устанавливают путем опытной проверки химического состава и содержания вредных примесей, к которым относятся несгоревшее топливо, негашеная известь, оксид магния, сера.

Эффективность применения зол в производстве бетона и сборного железобетона объясняется тем, что большая их часть обладает вяжущими свойствами, а оставшаяся часть (так называемые кислые золы) проявляет пуццоланический эффект (нарастание прочности бетона по прошествии определенного времени). Гидравлическая активность зол в значительной мере обусловлена химическим взаимодействием оксидов кремния и алюминия, входящих в состав с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе клинкерных минералов с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Стекловидная фаза способствует гидратации зол, а кристаллическая фаза в



этом процессе практически инертна. Химическая активность зол непосредственно связана с их дисперсностью [77].

Действующие нормативные документы [64] разрешают применять золу-унос в качестве добавки для приготовления бетонов монолитных и сборных конструкций зданий и сооружений, кроме конструкций, эксплуатируемых в средах с повышенной агрессивностью. В зависимости от области применения золу подразделяют на следующие виды: 1) для железобетонных конструкций и изделий; 2) для бетонных конструкций и изделий; 3) для конструкций гидротехнических сооружений. Также дополнительно выделяют классы золы для бетонов: А – тяжелый; Б – легкий. Удельная поверхность золы класса А должна быть не менее $2800 \text{ см}^2/\text{г}$, а класса Б – $1500\text{--}4000 \text{ см}^2/\text{г}$. Остаток на сите № 008 для золы класса А не должен превышать 15 % по массе. Влажность золы должна быть не более 3 %. Золу-унос не рекомендуется применять в бетонах, предварительно армированных напряженной термически упрочненной арматурой. Для применения в бетонах образцы из смеси золы и цемента испытывают кипячением в воде на равномерность изменения объема.

Увеличение в последние годы производства монолитного бетона и железобетона предопределило необходимость существенного снижения их материалоемкости, энергоемкости производства и применения технологий работы с ИСМ. Бетонные смеси с добавкой золы обладают большей вязкостью, лучшей транспортабельностью и перекачиваемостью, меньшими водоотделением и расслоением. При этом улучшаются защитные свойства по отношению к стальной арматуре и некоторым видам коррозии [78], а также теплофизические показатели бетона. Использование зол и золошлаковых смесей способствует решению экологических проблем и созданию безотходных производств, обеспечивает промышленные предприятия дешевым сырьем, упрощает и интенсифицирует технологические процессы [79].

Большое количество исследователей отмечают положительное влияние повышения дисперсности золы на прочность бетона. Выявлено, что активность золы значительно повышается при доведении размеров ее частиц до 5–30 мкм. После исследования прочности растворов из цементов, полученных смешиванием клинкера и золы, измельченных до значений удельной поверхности 2500–6400 и 3000–8000 $\text{см}^2/\text{г}$ соответственно, исследователями было установлено необходимое соответствие между гранулометрическим составом золы и то-

ниной помола клинкера. Наиболее значительно увеличение дисперсности золы сказывается на прочности бетона в раннем возрасте [80].

Характерно, что влияние дисперсности золы на прочность бетона проявляется значительно сильнее, чем на прочность цемента. Это обусловлено пластифицирующим эффектом тонких фракций золы на бетонные смеси, несмотря на возможное увеличение нормальной плотности золо содержащих элементов. Домол даже малоактивных зол до 4000–5000 см²/г позволяет сэкономить 20–30 % цемента без снижения класса бетона. Более целесообразным является мокрый помол, осуществляющийся без подсушивания золы, при котором достигается более высокая дисперсность [81].

Применение ИСМ, кроме перечисленных положительных факторов, характеризуется и рядом негативных проявлений (например, влияние золы на коррозию арматуры и бетона). К числу таких проявлений относят содержание в золе несгоревших углистых остатков, стеклофазы, сернистых соединений, гидравлическую активность золы. Правильный подбор состава бетона позволит обеспечить первоначальную пассивность арматуры. Длительная сохранность арматуры зависит от проницаемости бетона, толщины защитного слоя до арматуры и условий эксплуатации конструкций [82].

Исследования последних лет показали принципиальную возможность получения бетона, обеспечивающего первоначальную пассивность стали и способность длительно сохранять защитные свойства и коррозионную стойкость.

Применение промышленных отходов позволяет удовлетворить до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах. Использование промышленных отходов позволяет на 10–30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья. Кроме того, применяя промышленные отходы, можно создавать новые строительные материалы с высокими технико-экономическими показателями [83].

С одной стороны, использование техногенных отходов способствует решению экологических проблем и созданию безотходных производств, обеспечивает промышленные предприятия дешевым сырьем, упрощает и интенсифицирует технологические процессы. Но с другой стороны, применение техногенных отходов опасно, если оно происходит с нарушением экологических требований. Поэтому применение техногенных отходов в строительных материалах должно корректироваться результатами диагностики и мониторинга уровня

комфортного обитания конкретного человека в помещениях, выполненных с применением таких материалов. Только тогда можно говорить о степени экологичности жилья и уровне его комфортности в целом [84].

Характеристика отходов, проблемы их обезвреживания и полезного использования. Отходы производства хлорида бария. Отходы производства – это остатки, образовавшиеся в процессе изготовления продукции, различные по составу и физико-химическим свойствам, которые характеризуются потребительской ценностью. Использование отходов в виде вторичных материальных ресурсов требует дополнительных технологических операций.

В актуальных технологических схемах необходимо предусматривать как сокращение или ликвидацию отходов производства, так и рациональное использование и снижение энергоресурсов, т. е. переход к созданию энерготехнологических процессов [61].

Кислото- и водорастворимые соединения бария обладают свойствами яда. Если 0,2–0,5 г хлорида бария при приеме внутрь вызывает отравление, то 0,8–0,9 г – смертельная доза. При производстве соединений бария обязательно использовать и обезвреживать другие сильнодействующие вещества.

Отходами в производстве хлорида бария являются маточный раствор, дымовые газы, а также шлам (осадки) от выщелачивания плава хлорида бария [70].

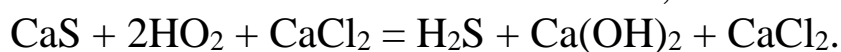
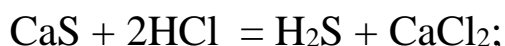
20 % мас. CaS содержат отходы, идущие в отвал, 8 – 10 % мас. BaSO₄ и другие нерастворимые вещества, а также 18 – 20 % мас. влаги и около 1 % мас. BaCl₂. Все они относятся к категории шламы. Обычно представляют собой мелкокристаллические или амфорные массы, которые содержат от 20 до 80 % мас. воды и плохо поддаются транспортированию без предварительной обработки (сушки, вымораживания).

Шлам от выщелачивания плавок хлорида бария. Шлам состоит из сульфида кальция (до 20 %), сульфата бария (до 4 %), небольшой части двуокиси кремния, полуторных окислов, окиси и хлорида кальция, хлорида бария (1–2 %) и других примесей.

Для получения тиосульфата натрия шлам подвергается окислению кислородом воздуха в присутствии серы при повышенных температурах:



Также другим способом можно содержащийся в шламе сульфид кальция разложить соляной кислотой или при кипячении с растворами хлорида кальция:



Хлористый кальций после упарки используют в производстве, а сероводород, образовавшийся в результате реакции, перерабатывают. Шлам, образовавшийся при производстве хлорида бария, также используют для производства строительных материалов [85]. Широкое применение хлориду бария нашли в промышленности и сельском хозяйстве.

В сельском хозяйстве хлорид бария применяют в качестве яда для борьбы с вредителями огородных, садовых и полевых культур. Имеющие в составе 3–5 % хлорида бария водные растворы представляют собой кишечный яд для большинства вредителей, таких как вредители сахарной свеклы (свекловичный долгоносик), хлопчатника, виноградной лозы, овощных культур, ягодных и плодовых культур, люцерны, клевера и других полевых трав. Зараженные растения при обработке растворами BaCl_2 избавляются от вредителей, что в свою очередь помогает растениям нормально развиваться.

Хлорид бария также используется в промышленности для получения других соединений бария – нитрата, карбоната, хромата, сульфата, гидроокиси.

В металлургии хлорид бария применяют для получения металлического бария электролизом расплава или дистилляцией, приготовленной из BaCl_2 , амальгамы бария. Расплавы хлорида бария с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов используют для отпуски и закалки стали, а в электролитических закалочных печах – как покрытие, предотвращающее от окислительных процессов закаливаемые инструменты. При электролитическом производстве магния в электролит в качестве флюса добавляют BaCl_2 .

В рассоло- и водоочистке в некоторых случаях с помощью хлорида бария осаждают сульфаты. Например, при очистке котельной воды и рассолов от иона SO_4^{2-} , а также при получении некоторых видов редких металлов (например, радия) в качестве соосадителя при выделении их солей из растворов [86].

Для производства некоторых видов красок, таких как баритовая кассильская зелень, баритовая желтая, фарблака, крона и др., в химической промышленности также используют хлорид бария. Хлорид

бария используют для окрашивания шерсти в камвольном производстве, а также для утяжеления и осветления различных видов кожи в кожевенном производстве. $BaCl_2$ применяется при производстве глазури и для предотвращения выцветания керамических изделий в керамическом производстве. В полиграфической, химико-фармакологической промышленности [87], в стекольном деле и пиротехнике хлорид бария также применяют в ограниченных количествах.

Солянокислотный и хлоркальциевый способы получения хлорида бария являются наиболее распространенными. Некоторые из способов, такие как хлорнатриевый, хлормagneиный, хлораммониевый, хлорный и др., не нашли широкого применения, однако многие из них могут быть эффективно использованы и иногда используются.

5.2. Серные бетоны на основе отходов химического производства хлорида бария и золошлаковых отходов ТЭЦ

Радиационно-защитные бетоны являются специальным классом бетонов, которые должны обладать способностью поглощать рентгеновское излучение и иметь достаточные механические и эксплуатационные свойства. Интенсивное развитие атомной энергетики и промышленности, широкое внедрение ядерно-энергетических объектов практически во все отрасли жизнедеятельности человека выдвигают на первый план проблему выполнения требований обеспечения норм радиационной безопасности. Разработка новых составов радиационно-защитных силикатных бетонов актуальна ввиду того, что применяемые материалы очень востребованы и при их изготовлении возможна утилизация техногенных отходов, что позволяет решать и экологические проблемы.

Наиболее широко распространенными в регионе техногенными отходами являются золы ТЭЦ, сера нефтегазового комплекса и отходы неорганических производств. Например, в отвалах Менделеевского химического завода скопились и лежат десятилетиями отходы производства хлорида бария, которые, как известно, обладают хорошими рентгенозащитными свойствами, а сульфат бария используется в медицине при обследовании желудка.

В теплоэнергетике (на ТЭЦ и др.) накапливаются многотоннажные отходы, которые представляют ценное минеральное сырье, но до



сих пор мало используются. Например, изготовление высокопрочных силикатных и серных бетонов с использованием золошлаковых отходов ТЭЦ не получило широкого промышленного внедрения. Использование барий содержащих отходов могло бы придать материалам радиационно-защитные свойства, а применение многотоннажных золошлаковых отходов – улучшить прочностные и эксплуатационные свойства материалов.

В этой связи очень важным является правильный подбор рецептуры, который бы обеспечил формирование высоких прочностных и эксплуатационных свойств и долговечность материалов.

В качестве минерального наполнителя использовали отход производства хлорида бария – отход Менделеевского химического завода им. Л. Я. Карпова. Химический состав отхода, взятый в технологическом регламенте производства, приведен в табл. 5.1.

В качестве другого наполнителя выбраны золошлаковые отходы Казанской ТЭЦ–2 (ГОСТ 25818–91), так как указанные ЗШО являются материалом для строительной и дорожной отраслей промышленности и имеют однородный и постоянный состав.

Таблица 5.1

Химический состав отхода производства $BaCl_2$ (% мас.)

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	2–3
$BaSO_4$	6–10
$BaCO_3$	2–2,4
$BaSiO_3$	1,8–2,0
$CaCl_2$	3–7
Al_2O_3	0,8–1,8
Fe_2O_3	2–2,3
CaS	7–20
CaO	18–22
SiO_2	14–18
C	12–13
Зола	3–5
Влага	18–45

В табл. 5.2 и 5.3 приведены характеристики золошлаковых отходов Казанской ТЭЦ–2 (% мас.).



Таблица 5.2

**Химический состав золошлаковых отходов Казанской ТЭЦ–2
(% мас.)**

SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO + MgO	SO ₃	K ₂ O + Na ₂ O
47,7–52,2	21,24–25,28	5,2–5,9	4,3	0,2	1,84–19,03

Таблица 5.3

**Гранулометрический состав золошлаковых отходов Казанской
ТЭЦ–2 (% мас.)**

Фракция	0,5	0,315	0,2	0,1	0,063	0,005	<0,05
Содержание, %	1,7	2,5	3,4	6,7	28,7	10,8	31,42

Влажность: средняя – 25–28 %, максимальная – до 35 %; объемная насыпная плотность в сухом состоянии – 2200 кг/м³, удельная поверхность – 2890 см²/г.

Методом рассева ЗШО были разделены на зольную и шлаковую составляющие. В работе использовалась зольная составляющая с размером частиц не более 0,36 мм. Отходы высушивались, измельчались и подвергались помолу до тонины <0,36 мм.

Химический состав серных отходов представлен в табл. 5.4 и 5.5.

Таблица 5.4

Техническая характеристика серы (ГОСТ 127–93)

Массовая доля компонентов	% мас.
Массовая доля серы (S), не менее	99,98
Массовая доля Fe, Mn, Cu, не более	0,013
Массовая доля кислот на H ₂ SO ₄	0,001
Массовая доля органических веществ	0,006
Массовая доля As, не более	отсутствует
Массовая доля H ₂ O, не более	0,1



**Химический состав отхода производства серной кислоты ЗАО
«Капролактан-Кемерово» серного кека (% мас.)**

S элементарная	50–80
S сульфатная	0,03–3,5
CaO	10,0–12,0
Fe ₂ O ₃	6–10
SiO ₂	6–8
Al ₂ O ₃	2–3
Mg	0,5–1,0
Органические примеси	2,0
Прочее	0,5
Влага	0,1–0,3

Серные кеки, выгружаемые из отстойников и плавилок, представляют собой глыбы различных размеров и неопределенной формы. Из фильтров выгружают кек в форме плоских лепешек. Перед использованием отходы измельчают.

Методика изготовления образцов силикатного бетона. Образцы радиационно-защитного силикатного бетона производились одновременным смешиванием сухих компонентов с последующим затворением водой. Приготовление составов осуществляется вручную. Перед приготовлением наполнители высушивались, измельчались и подвергались тонкому помолу (на шаровой мельнице) до тонины <0,36 мм.

Композиции готовились следующим образом. Взятые в определенных соотношениях цемент, песок, измельченный отход производства хлорида бария, золошлаковые отходы смешивались. К сухой смеси добавлялось определенное количество воды, все перемешивалось до получения однородного бетонного теста.

Полученную композицию укладывали в формы и получали образцы размером 20×20×60 мм. Во избежание прилипания образцов к металлу стенки формы смазывали машинным маслом. Поверхность образца заглаживали стальной плиткой. После укладки образцы твердели в естественных условиях в течение 28 сут.

Оптимизацию составов и исследования свойств силикатных образцов проводили с использованием следующих физико-механических методов:



ГОСТ 747–94 «Смеси бетонные. Технические условия».

ГОСТ 10180–90 (СТС ЭВ 3978–83) «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

ГОСТ 12730.3–78 «Бетоны. Методы определения водопоглощения».

ГОСТ 12730.1–78 «Бетоны. Метод определения плотности».

ГОСТ 10060.0–95 – ГОСТ 10060.4 – 95 «Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие положения».

ГОСТ 25881–83 «Бетоны химически стойкие. Методы испытания».

Предел прочности при сжатии серых материалов определяли на образцах – балочках 20×20×60 мм. Испытания проводились на прессе (ГОСТ 10180–90 (СТС ЭВ 3978–83) «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Полученные балочки испытывались на прочность при сжатии по ГОСТ 1.18.0.5.0–80. Плотность полученных образцов различных составов определяли, основываясь на требованиях ГОСТ 12730.1–78 «Бетоны. Методы определения плотности» и ГОСТ 10181.1–81 «Смеси бетонные». Химическую стойкость определяем по ГОСТ 25881–83 «Бетоны химически стойкие. Методы испытания».

5.2.1. Исследование свойств силикатного бетона с добавкой от состава в системах «песок – отход производства хлорида бария»

Одной из основных задач работы являлось определение радиационно-защитных свойств получаемых композиций. Для этого образцы различных составов исследовались на значение рентгенопропускаемости.

В радиационном виде неразрушающий контроль регистрирует и анализирует рентгеновское или гамма-излучение после его взаимодействия с объектом контроля. Излучение дефектом ослабляется меньше, чем металлом изделия. Это регистрируют по более сильному потемнению рентгеновских пленок (методы рентгенографии или гаммаграфии).

Рентгенография – это один из основных методов рентгенологического исследования, при котором с помощью рентгеновских лучей на светочувствительной пленке после ее фотографической обработки получают изображение исследуемого материала. Интересующий уча-

сток исследуемого материала устанавливают при предварительном просвечивании в центре экрана и затем производят съемку на пленку небольших размеров. Ценность этих снимков состоит в том, что с уменьшением облучаемого поля разрешающая способность рентгенограммы улучшается. Если при производстве прицеленного снимка центральный пучок рентгеновых лучей направляют касательно к выведенному на контур исследуемому участку объекта, то получают прицеленные тангенциальные снимки.

Как показали исследования, интенсивность рентгеновского излучения, прошедшего через образец, уменьшается на 50 %. Таким образом, предлагаемые материалы можно назвать радиационно-защитными бетонами. Для того чтобы определить круг областей использования предлагаемых материалов, необходимо было изучить их прочностные и эксплуатационные свойства.

Бетон представляет собой оптимально подобранную смесь цемента, воды и тонкомолотого наполнителя, способную при застывании образовывать прочное камневидное тело. От свойств и количества композиции во многом зависят физико-механические и эксплуатационные свойства силикатных бетонов. Поэтому бетоны должны обладать оптимальными физико-механическими свойствами.

Механическая прочность бетонов зависит от физико-механических характеристик компонентов и интенсивности физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз. Прочность определяет долговечность бетонов, а также защищает радиационно-защитные свойства бетонов на долгое время.

В качестве наполнителя использовали отходы производства хлорида бария. Первостепенным структурообразующим фактором является содержание наполнителя, введение которого приводит к изменению прочности образцов бетона. На рис. 5.1 представлены экспериментальные данные зависимости прочности при сжатии системы от соотношения компонентов песок:отход хлорида бария при различных технологиях.

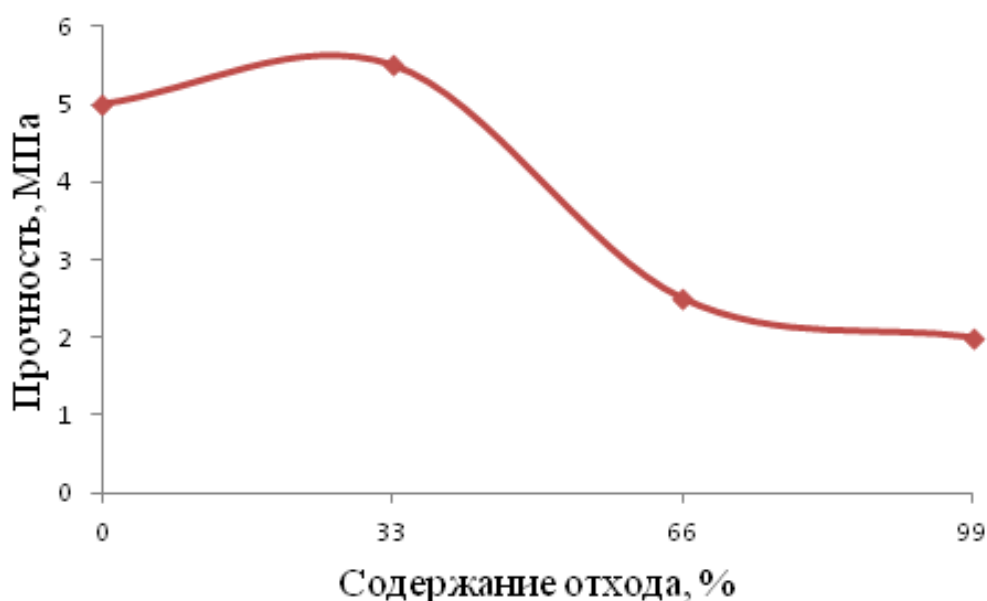


Рис. 5.1. Предел прочности при сжатии образцов радиационно-защитных бетонов в зависимости от количества добавленного отхода производства хлорида бария

Из рис. 5.1 мы видим, что экспериментальная кривая имеет экстремум, т. е. необходима оптимизация соотношения песок:отход хлорида бария.

Введение в бетонную смесь отхода производства хлорида бария увеличивает прочность смеси. Характер зависимости прочности образцов от количества добавки отхода повторяет кривые зависимости плотности. Из рисунка видно, что второй образец обладает наибольшим значением прочности. Можно сделать вывод, что при содержании отхода 33 % формируется более плотная и однородная структура. При содержании отхода в бетонной смеси 66 % существенного изменения первоначальной прочности не наблюдается. Не оптимальность зернового состава заполнителей, применение мелких заполнителей, наличие глины и мелких пылевидных фракций, органических примесей уменьшают прочность бетона. Добавление отхода производства хлорида бария свыше 33 % ведет к снижению прочностных свойств.



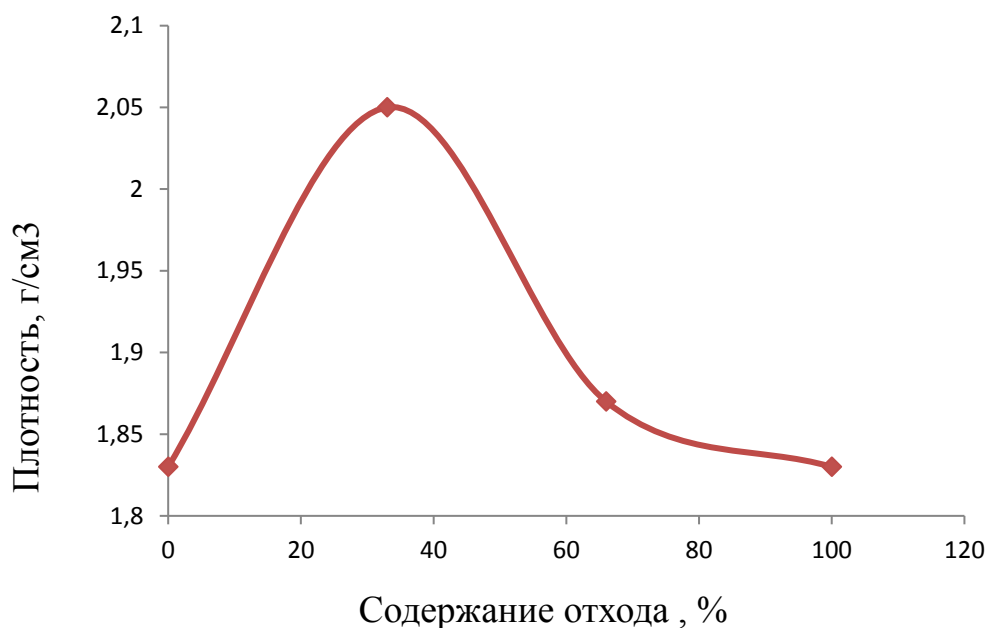


Рис. 5.2. Изменение плотности образцов радиационно-защитных бетонов в зависимости от количества добавленного отхода производства хлорида бария

Из рис. 5.2 видно, что плотность образца исходного силикатного бетона без техногенных добавок составляет $1,83 \text{ г/см}^3$. При введении отхода производства хлорида бария наблюдаем резкое увеличение кривой. При содержании отхода производства хлорида бария в количестве 33 % плотность равняется $2,05 \text{ г/см}^3$. При содержании отхода 33 % наблюдается уплотнение смеси и формирование оптимальной структуры, что приводит к улучшению ряда характеристик. При увеличении количества отхода в бетонной смеси свыше 33 % плотность несколько понижается, что объясняется избытком рыхлого отхода в структуре материала и нарушением однородности композиции.

Из рис. 5.1 и 5.2 видно, что наиболее хорошими значениями прочности и плотности обладает образец, содержащий 33 % отхода хлорида бария.

На рис. 5.3 представлены результаты исследования влияния вида и количества наполнителя на водопоглощение.





Рис. 5.3. Водопоглощение образцов радиационно-защитных бетонов в зависимости от количества добавленного отхода производства хлорида бария

По графику видно, что водопоглощение минимальное при содержании отхода производства хлорида бария в количестве 33 %. В данном образце образуется меньше пор, а следовательно, и водопоглощение ниже.

Можно сказать, что введение в образцы бетона отхода производства хлорида бария повышает водостойкость бетонной смеси до определенных количеств. Применение количества добавки отхода производства хлорида бария свыше 33 % негативно сказывается на водостойких свойствах бетона, что можно объяснить, по всей видимости, присутствием гигроскопического хлорида кальция в отходе. Притягивая воду, он ухудшает значение водопоглощения материала. Такие образцы обладают достаточно высоким водопоглощением, что не отвечает требованиям к материалам, используемым во внешних стеновых конструкциях. Следовательно, такие бетоны лучше использовать в помещении.

Таким образом, можно сделать следующие выводы. При введении в цементный бетон отхода производства хлорида бария прочностные свойства увеличиваются в 1,1 раз. Плотность образцов увеличивается на 10 %. Наилучшие показатели по прочности, плотности и водостойкости наблюдаются у образцов, содержащих 33 % отхода производства хлорида бария.



С образцом радиационно-защитного силикатного бетона с содержанием 33 % отхода производства хлорида бария провели испытание на устойчивость к агрессивным средам. Для чего образец выдерживали 2 недели в 5 % растворе HCl.

Как показали результаты, образец, содержащий отход производства хлорида бария 33 %, имеет высокую устойчивость к агрессивным средам равным – 0,95.

На рис. 5.4–5.6 представлена микрофотография образца радиационно-защитного бетона на основе отхода производства хлорида бария.



Рис. 5.4. Микрофотография образца радиационно-защитного бетона на основе отхода производства хлорида бария (33 %).

Соотношение цемент:песок:отход производства хлорида бария составляет 1:2:1. Увеличение $\times 30$

Образец силикатного бетона без модифицирующей добавки (рис. 5.5) является неоднородным, содержит неровности, можно заметить незначительную пористость.

Образец оптимального состава, содержащий 33 % отхода химического производства хлорида бария (рис. 5.4). Видно, что он имеет равномерный серый цвет, состоит в основном из продуктов взаимодействия цемента, песка и отхода хлорида бария, не имеет включений, но можно наблюдать небольшую неоднородность.



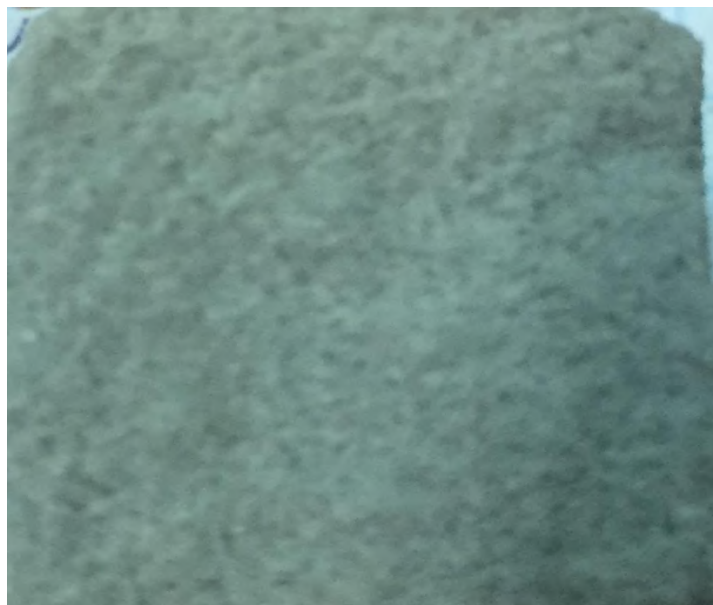


Рис. 5.5. Микрофотография образца бетона без добавления отхода производства хлорида бария. Соотношение цемент:песок:отход производства хлорида бария составляет 1:3:0. Увеличение $\times 30$



Рис. 5.6. Микрофотография образца радиационно-защитного бетона на основе отхода производства хлорида бария (99 %). Соотношение цемент:песок:отход производства хлорида бария составляет 1:0:3. Увеличение $\times 30$.

При увеличении количества модифицирующей добавки и снижении количества песка в образце (рис. 5.6) появляются пористость и микротрещины, что приводит к снижению прочности.

Для объяснения происходящих процессов и зависимостей были проведены физико-химические исследования отхода производства и



конечного продукта: термогравиметрические исследования и рентгенофазовый анализ.

Проведенные термогравиметрические исследования отхода производства BaCl_2 (рис. 5.7) указывают на эндотермические процессы, происходящие в температурном интервале 140–250 °С (эндоеффект при 180 °С) и сопровождающиеся потерей 3,3 % по массе образца, что связано с удалением гигроскопической и кристаллогидратной воды.

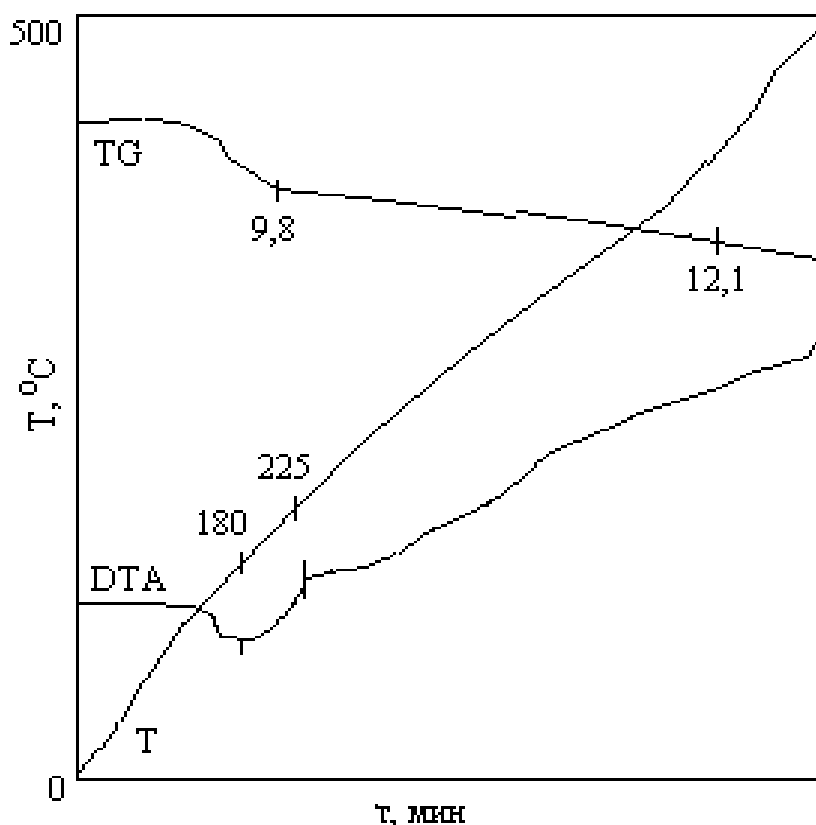


Рис. 5.7. Дериватограмма отхода производства BaCl_2

При дальнейшем увеличении температуры наблюдается повышение теплосодержания системы, по всей видимости, связанное с окислением компонентов смеси (возможно сульфида кальция). Суммарная потеря массы образца при нагревании до 500 °С составляет 5 % мас.

Таким образом, можно сделать вывод, что в температурном интервале, при котором проводится синтез, разложения веществ и химических превращений между компонентами отхода не происходит. Окисление сульфидов протекает при температуре выше 500 °С.

Проведены также рентгенофазовые исследования продукта оптимального состава с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. Режим съемки CuK -излучение, 40 kV, 30 mA, шаг сканирования – 0,02, экспозиция – 1 с (рис. 5.8).

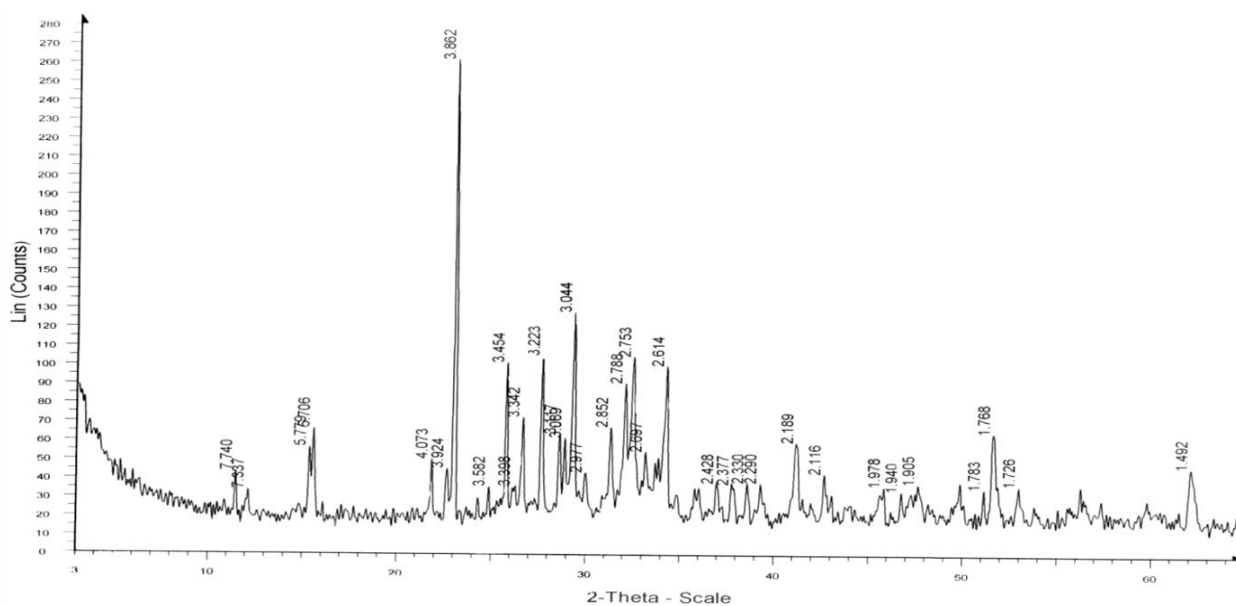


Рис. 5.8. Рентгенограмма образца оптимальной рецептуры, содержащего 33 % отхода производства хлорида бария

Как видно из рентгенограммы образца, он состоит из кристаллических фаз гипса CaSO_4 , барита BaSO_4 , сульфида кальция CaS и бария BaS , 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 $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Появление рефлексов продуктов химического взаимодействия компонентов не отмечается.

Далее проводилось исследование композиций состава «цемент – песок – отходы производства хлорида бария – ЗШО». Высокая прочность и долговечность наполненных силикатных бетонов достигается в том случае, когда происходит формирование однородной и плотной структуры и вяжущее будет иметь прочные адгезионные связи с наполнителем при физико-химическом взаимодействии компонентов. Структуру контактной зоны цементного вяжущего с наполнителем можно изменить путем физико-химической модификации связующего и поверхности наполнителя. В качестве такого модификатора нами были выбраны золошлаковые отходы.

Ниже приведены результаты исследования зависимостей изменения прочности бетонов от количества модифицирующей добавки (рис. 5.9).

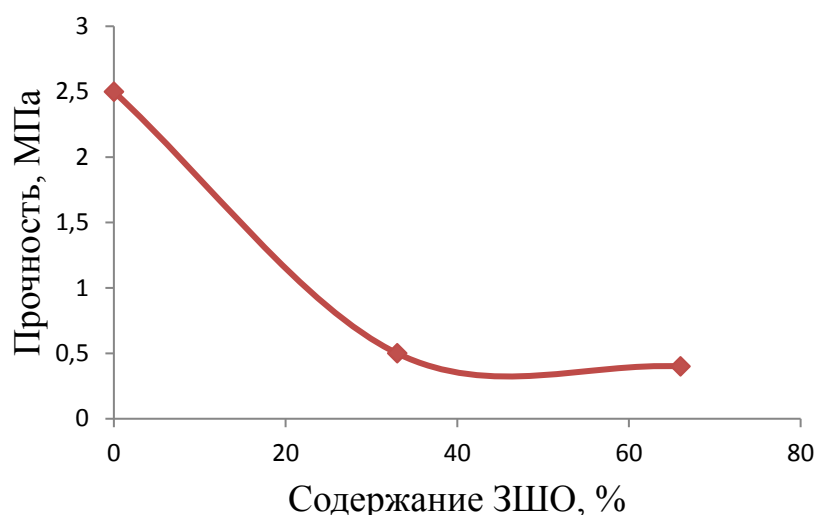


Рис. 5.9. Прочность при сжатии образцов цементных бетонов в зависимости от количества добавления ЗШО

Введение ЗШО в бетонную смесь, модифицированную отходом хлорида бария, дает снижение прочности композиции. Это объясняется тем, что ЗШО является рыхлым и придает смеси пористость, что приводит к снижению прочности. При введении модифицирующих добавок, повышающих гидрофобность материала, водостойкие свойства бетона повышаются.

На рис. 5.10 представлено изменение плотности силикатных композиций на основе золошлаковых отходов ТЭЦ.

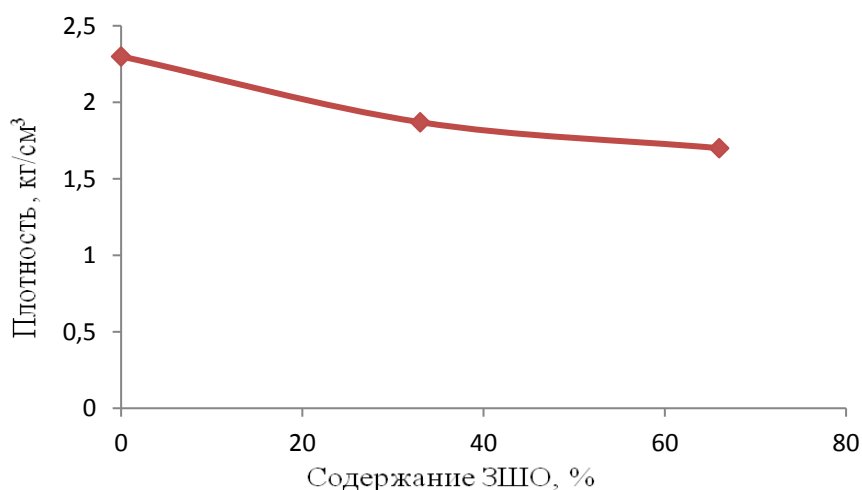


Рис. 5.10. Изменение плотности образцов радиационно-защитных бетонов в зависимости от количества добавления ЗШО

С увеличением вводимых ЗШО снижается плотность бетонов, так как отходы ТЭЦ увеличивают пористость получаемого материала.



На рис. 5.11 представлена зависимость влияния добавки на водопоглощение силикатных композиций на основе золошлаковых отходов ТЭЦ.

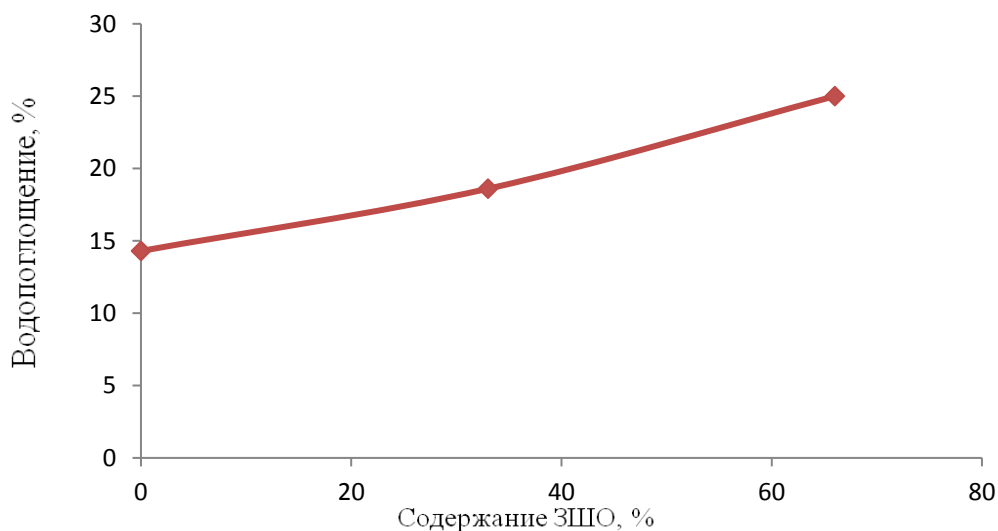


Рис. 5.11. Водопоглощение образцов радиационно-защитных бетонов в зависимости от количества добавления ЗШО

При введении модифицирующих добавок, отходов промышленности водопоглощение бетона повышается. Это происходит в результате повышения пористости при введении в состав материалов высокопористых золошлаковых отходов, что хорошо заметно на микрофотографии образцов радиационно-защитного бетона, содержащих в составе техногенные отходы производства хлорида бария и ЗШО (рис. 5.12)



Рис. 5.12. Микрофотография образца радиационно-защитного бетона на основе отходов производства хлорида бария с добавлением ЗШО (33 %). Увеличение $\times 30$



5.2.2. Исследование свойств образцов композиций «сера – песок – отходы производства хлорида бария – серный кек»

Первой стадией взаимодействия вяжущего и минерального наполнителя является смачивание вяжущим поверхностей минеральных материалов. Поэтому при получении серных композиций основное структурообразование происходит на стадии перемешивания расплавленной серы с наполнителем. При этом на поверхности минерального наполнителя в процессе остывания серы формируются более однородные кристаллы, размеры которых значительно меньше, чем в объеме свободной серы без наполнителя. При оптимальной степени наполнения практически вся сера переходит в более однородное мелкокристаллическое состояние. Уменьшение кристаллов серы обуславливает не только увеличение прочности серного вяжущего, формирование оптимальной толщины пленки вокруг зерен наполнителя, но и образование более интенсивных связей связующего с поверхностью наполнителя. В этой связи важное значение имеют исследования, направленные на установление структурных превращений на контактной зоне связующих с наполнителями различной природы.

Серная композиция представляет собой оптимально подобранную смесь расплава серы и тонкомолотого наполнителя, способную при охлаждении образовывать прочное камневидное тело. От свойств и количества композиции во многом зависят физико-механические и эксплуатационные свойства серных композиционных материалов. Поэтому серные композиции должны обладать оптимальными физико-механическими свойствами.

Очень большое значение для всех радиационно-защитных бетонов имеет механическая прочность, которая при прочих равных условиях зависит от физико-механических характеристик компонентов и интенсивности физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз. Прочность определяет долговечность бетонов, а также сохраняет радиационно-защитные свойства бетонов на долгое время.

В качестве наполнителя использовали отходы производства хлорида бария и серный кек. Первостепенным структурообразующим фактором является содержание наполнителя, введение которого приводит к изменению прочности серных композиций. В табл. 5.6 представлены рецептуры серных бетонов с добавлением отходов: серы, отхода производства хлорида бария, серного кека.



Таблица 5.6

Процентное содержание компонентов образцов серных бетонов с добавлением техногенных отходов (BaCl_2 и серный кек)

№	Содержание отходов, %			
	Сера	Песок	Отход производства BaCl_2	Серный кек
1	40	60	—	—
2	40	40	20	—
3	40	40	—	20
4	40	20	20	20
5	40	—	40	20
6	40	—	20	40

В табл. 5.7 представлены полученные результаты исследований физико-механических свойств образцов в зависимости от соотношения компонентов: серы, отхода производства хлорида бария, серного кека.

Таблица 5.7

Физико-механические показатели образцов серных бетонов с добавлением техногенных отходов (BaCl_2 и серный кек)

№	ρ (г/см ³)	R (МПа)	ω (%)	Ky
1	2,45	13,9	2,04	0,89
2	2,454	10,2	3,7	0,96
3	2,33	10,2	2,04	0,98
4	2,6	12,1	3,8	0,92
5	3,38	8,5	4,4	0,91
6	3,08	9	3,7	0,93

Из табл. 5.7 видно, что введение в образцы отхода производства хлорида бария и серного кека несколько ухудшает показатели прочности, но придает материалу радиационно-защитные свойства. Наибольшее значение прочности мы видим у образца с соотношением компонентов сера:песок:отход производства BaCl_2 :серный кек = 1:0,5:0,5:0,5, равное 12,1 Мпа при равном соотношении введенных отходов производства BaCl_2 и серного кека.



У образцов серного бетона с рецептурой, содержащей отходы серы, хлорида бария и серного кека, мы наблюдаем довольно высокое значение плотности. Введение отходов в образцы увеличивает показатели плотности ввиду высокого молекулярного веса у барий содержащих отходов. Наибольшее значение плотности наблюдается у образца, в рецептуре которого содержится 20 % отхода производства хлорида бария и 40 % серного кека.

Из приведенных результатов (табл. 5.7) можно увидеть, что при введении в состав образцов отхода производства хлорида бария водопоглощение увеличивается, увеличение количества серного кека в рецептуре особого влияния на водопоглощение не оказывает. Объяснить зависимость от увеличения количества отхода хлорида бария в образце можно тем, что отход является гидрофильным.

Можно сделать следующие выводы для образцов с рецептурой, содержащей следующие компоненты: сера, песок, отход производства $BaCl_2$, серный кек, наиболее оптимальными свойствами будет обладать образец № 4, который, имеет следующий состав: 40 % серы, 20 % песка, 20 % ОПХБ и 20 % серного кека. Высокое значение плотности, равное $2,6 \text{ г/см}^3$, обуславливается тем, что введение в состав ОПХБ уплотняет структуру образца ввиду высокого молекулярного веса компонентов, входящих в состав отхода. Значение прочности 12,1 МПа отвечает требованиям, предъявляемым к бетонам марки М150. Значение водопоглощения 3,8 % обуславливается наличием в ОПХБ хлоридов и сульфидов, являющихся гидрофильными. Отход серного кека содержит в своем составе 50 % серы и 50 % минерального наполнителя, поэтому введение в состав серного кека существенно не оказывает влияния на механические показатели.

5.2.3. Исследование свойств образцов композиций «сера – песок – отходы производства хлорида бария – ЗШО»

Высокая прочность и долговечность наполненных серных композитов достигается в том случае, когда происходит химическое взаимодействие компонентов и вяжущее образует прочные адгезионные связи с наполнителем или при физико-химическом взаимодействии компонентов.



Ниже приведены результаты исследований зависимостей изменения прочности серных композиций от рецептуры состава и количества добавки ЗШО и ОПХБ.

Таблица 5.8

Процентное содержание компонентов образцов серных бетонов с добавлением техногенных отходов (BaCl_2 и ЗШО)

№	Содержание отходов, %			
	Сера	Песок	Отход производства BaCl_2	ЗШО
7	40	40	—	20
8	40	20	20	20
9	40	—	20	40
10	40	20	—	40

Таблица 5.9

Физико-механические показатели образцов серных бетонов с добавлением техногенных отходов (BaCl_2 и ЗШО)

№	ρ (г/см ³)	P (МПа)	ω (%)	Ky
7	2,3	10,7	1,79	0,90
8	3	11,8	2	0,96
9	1,67	8,2	1,8	0,90
10	3,1	12,9	1,96	0,88

Из результатов, приведенных в табл. 5.8 и 5.9, видно, что введение ЗШО значительно повышает значение прочности образцов, что можно объяснить мелким размером частиц, которые хорошо обволакивает связующая сера. Наибольшее значение прочности, равное 15,7 МПа, мы видим у образца, в составе которого присутствует 40 % ЗШО, но отсутствует ОПХБ, что делает данный образец не радиационно-защитным. Компоненты ЗШО являются химически активными к сере и обеспечивают большой прирост прочности, однако введение в образцы отхода производства хлорида бария несколько снижает прочностные характеристики, но придает защиту от радиационного излучения.



С введением в образцы отходов плотность увеличивается. Наибольшее значение плотности, равное $3,1 \text{ г/см}^3$, наблюдается у образца, имеющего в составе рецептуры большее количество золошлаковых отходов. Все образцы имеют высокий показатель прочности.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при введении в образцы техногенных отходов показатель водопоглощения несколько увеличивается. Наименьшее значение водопоглощения наблюдается у образца, содержащего в своем составе 20 % ЗШО, мелкий размер частиц ЗШО (0,06–0,1 нм) равномерно распределяется в образце и взаимодействует с отходом серы, исключая образование пор в структуре образца. Водопоглощение этих образцов не превышает 2 %, что соответствует требованиям ГОСТ 12730.3–78.

Ввиду полученных результатов наилучшим из образцов композиций «сера – песок – отходы производства хлорида бария – ЗШО» является образец 8, имеющий в составе 40 % серы, 20 % песка, 20 % ОПХБ и 20 % ЗШО. Значения прочности и плотности равны 11,8 МПа и 3 г/см^3 соответственно.

Для выяснения возможности химического взаимодействия между компонентами был проведен рентгенографический анализ. Установлено, что на рентгенограмме композиции «сера–ЗШО» присутствуют лишь рефлексы ромбической серы и компонентов ЗШО – кварца и гематита.

Для объяснения изменения свойств в структуре образцов были проведены физико-химические исследования. Методом ЭПР (рис. 5.10) установлено, что термообработанная сера содержит высокое количество парамагнитных центров (15502 усл. ед.).

Наличие активных центров в термообработанной сере говорит о разрыве серных колец и появлении бирадикалов в системе, а взаимодействие серы с отходом BaCl_2 приводит к резкому снижению количества ПМЦ в системе (7 усл. ед.). Гашение ПМЦ после смешения серы с отходом, содержащим сульфид кальция, говорит о химическом взаимодействии в системе.

Существенное влияние на свойства серных композитов оказывают геометрические размеры наполнителя (дисперсность порошка).

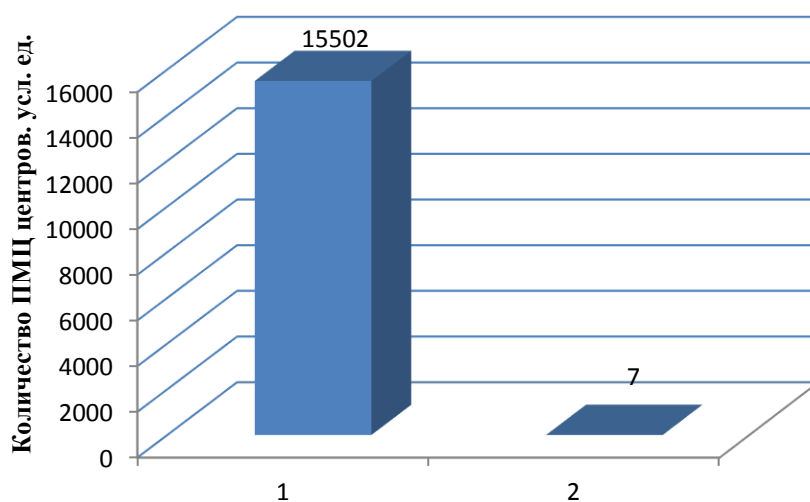


Рис. 5.10. ЭПР анализ в термообработанных образцов серы (1) и серной композиции с отходом производства BaCl_2 (2)

Уменьшение размеров кристаллов серы обуславливает не только увеличение прочности серного вяжущего, формирование оптимальной толщины пленки вокруг наполнителя, но и образование более прочных адгезионных связей серы с поверхностью наполнителя (Si–O–S).



Рис. 5.11. Микрофотография поверхности серного композиционного материала на основе отхода производства BaCl_2 .

Соотношение вяжущее:наполнитель составляет 40:60.

Увеличение $\times 30$

Столь значительное повышение прочности образца с песком (соотношение серное вяжущее – наполнитель – 40–60 % мас.) можно объяснить формированием более плотной структуры, когда мелкие ча-



стицы наполнителя (фракция менее 0,5 мм) равномерно заполняют межзерновое пространство заполнителя в образце и обеспечивают дополнительные межмолекулярные связи на границе раздела фаз серное вяжущее – отход (рис. 5.11)

5.2.4. Технологическая схема получения радиационно-защитного бетона с добавлением отходов химического производства хлорида бария и золошлаковых отходов ТЭЦ

На основании результатов исследований разработана технология утилизации отходов химического производства хлорида бария и ЗШО теплоэнергетики в радиационно-защитные бетоны строительного назначения. Технологическая блок-схема по производству изделий и конструкций из композиционных материалов (цемента, песка, отходов химического производства хлорида бария и золошлаковых отходов ТЭЦ) представлена на рис. 5.12.

Технологическая схема состоит из десяти основных стадий: 1 – склад исходных материалов; 2 – измельчение наполнителей в шаровой мельнице; 3 – просев измельченных продуктов до тонины $< 0,63$ мм; 4 – взвешивание рассеянных материалов при помощи весовых дозаторов; 5 – смешение сухих компонентов в шнековых смесителях; 6 – затворение смеси водой; 7 – подготовленная смесь выгружается в подогретые формы, предварительно смазанные машинным маслом; 8 – распалубка форм и контроль изделий; 10 – склад готовой продукции.

Разработана принципиальная технологическая схема производства радиационно-защитного бетона на предприятии по производству бетонных изделий.

Сырье доставляется на производство автотранспортом. Из бункеров сырья дозируются цемент, песок, ОПХБ и ЗШО, затем они перемешиваются в емкости для смешения. Далее сухая смесь поступает в бетоносмеситель, где замешивается бетонное тесто. Бетонная масса после прохода по транспортерной ленте заливается в формы. Готовые изделия на поддоне поступают в пропарочную камеру, после пропарки готовая продукция отправляется на склад, где изделия набирают свою прочность в течение 28 сут.

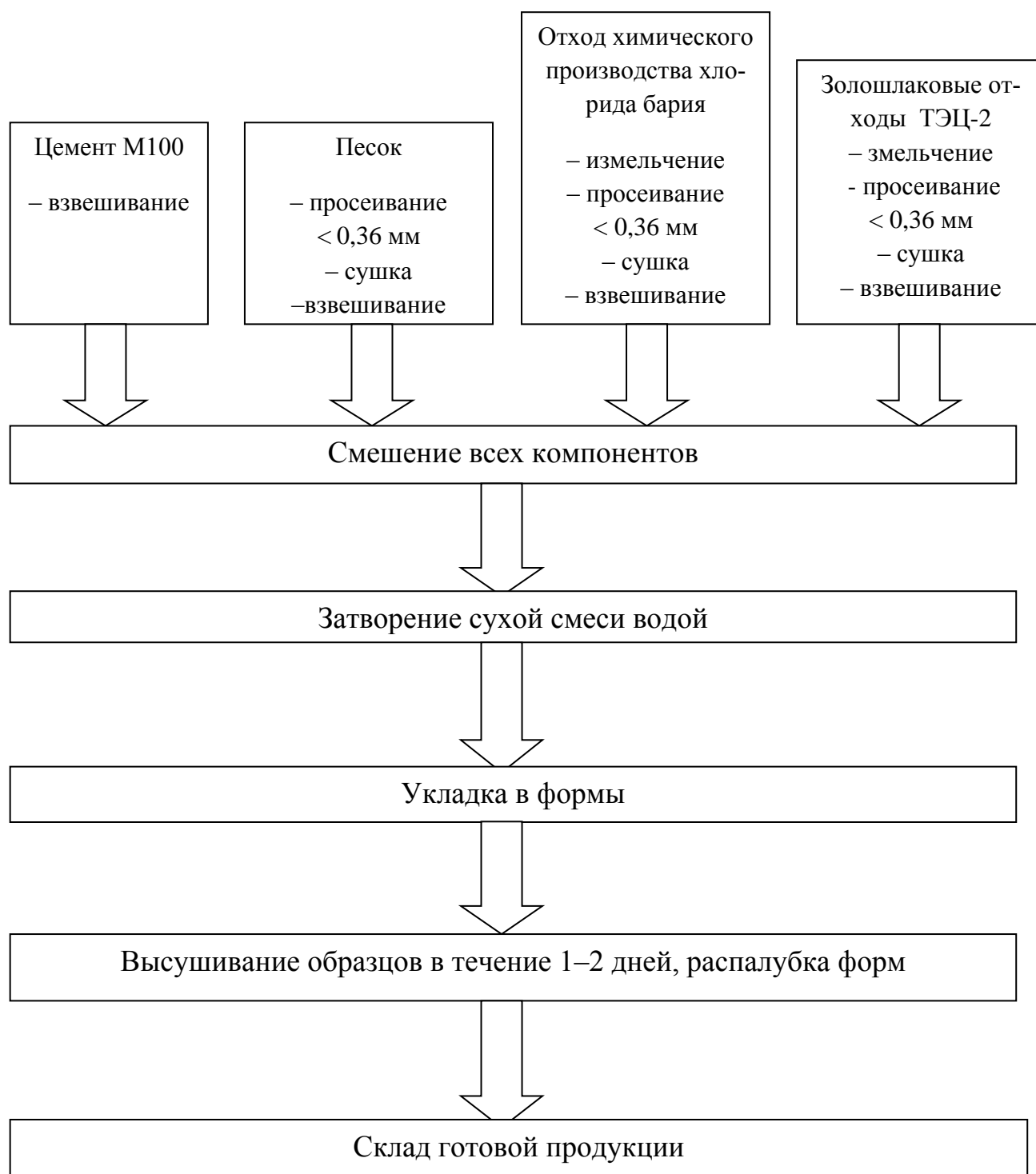


Рис. 5.12. Принципиальная технологичная блок-схема производства радиационно-защитных бетонов на основе ОПХБ и ЗШО



Заключение

В заключение хотелось бы еще раз отметить, что утилизация промышленных отходов нефтегазового комплекса, теплоэнергетики и органического синтеза является важной технико-экономической и экологической проблемой современности, так как указанные много-тоннажные техногенные отходы наносят непоправимый ущерб окружающей среде, загрязняя атмосферу, водоемы и почву.

Научные основы технологии неорганических сульфидов и полисульфидов с использованием электрофильных активаторов позволяют реализовать физико-химические способы нейтрализации высокотоксичных отходов и осуществить их переработку в композиционные материалы строительного назначения. Использование электрофильных активаторов обеспечивает экологическую, экономическую и материаловедческую целесообразность утилизации серных отходов.

Авторы надеются, что приведенные в монографии результаты исследований будут полезны другим исследователям, занимающимся техникой и технологией переработки и утилизации отходов, а также студентам (бакалаврам и магистрам), обучающимся по направлению «Химическая технология» в Казанском национальном исследовательском технологическом университете и других вузах.



Список использованной литературы

1. Рынок серы. Текущая ситуация и прогноз 2018–2022 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://alto-group.ru/otchet/marketing/416-rynok-sery-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2015-2019-gg.html>, свободный
2. Физико-химические свойства серы: обзорная информация. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 35 с.
3. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 2: учеб. пособие / Т. Г. Ахметов [и др.]. – М.: Высш. шк., 2002. – 533 с.
4. Воронков, А. И. Реакции серы с органическими соединениями / под ред. А. И. Воронкова – Новосибирск: Наука, 1979. – 368 с.
5. Малеванный, М. С. Энергосберегающая технология получения растворов полисульфида натрия / М. С. Малеванный // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1995. – № 4. – С. 31–35.
6. Аксельруд, Г. А. Технологические, экологические и кинетические аспекты производства растворов полисульфида натрия / Г. А. Аксельруд, М. С. Малеванный // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1994. – № 5–6. – С. 42–45.
7. Химия и технология серы, сульфидов и полисульфидов / Т. Г. Порфирьева [и др.]. – Казань: КГТУ, 1997. – 72 с.
8. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
9. Сайфуллин, Р. С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов / Р. С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
10. Соломатов, В. И. Элементы общей теории композиционных материалов / В. И. Соломатов // Известия вузов. – 1980. – № 8. – С. 61–70.
11. Соломатов, В. И. Физические особенности формирования структуры композиционных материалов / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой // Известия вузов. – 1984. – № 8. – С. 59–64.
12. Соломатов, В. И. Полимерные композиционные материалы / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, К. Г. Химмлер. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.



13. Соломатов, В. И. Полиструктурная теория композиционных материалов / В. И. Соломатов // Новые композиционные материалы в строительстве. – 1981. – № 6. – С. 30–31.
14. Соломатов, В. И. О влиянии размерных факторов дисперсного наполнителя на прочность эпоксидных композитов / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, А. П. Прошин // Механика композитных материалов. – 1982. – № 6. – С. 1008–1013.
15. Соломатов, В. И. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, А. П. Прошин // Известия вузов. – 1983. – № 4. – С. 51–56.
16. Соломатов, В. И. Кластерообразование ненаполненных и наполненных композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой // Решение проблемы охраны окружающей среды путем использования отходов промышленности в композиционных материалах. – Пенза: Изд-во ПГУ, 1983. – С. 3–5.
17. Королев, Е. В. Серные композиционные материалы для защиты от радиации / Е. В. Королев, А. П. Прошин, В. И. Соломатов. – Пенза: ПГАСА, 2001. – 208 с.
18. Волгушев, А. Н. Серное вяжущее и композиции на его основе / А. Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1997. – № 5. – С. 51–53.
19. Ахметов, Т. Г. Химия и технология соединений бария / Т. Г. Ахметов. – М.: Химия, 1978. – 65 с.
20. Ахметов, Т. Г. О механизме реакции образования сульфида бария из его сульфата / Т. Г. Ахметов // Ж. неорг. химии. – 1974. – Т. XIX. – Вып. 1. – С. 9–12.
21. Елесин, М. А. Новый метод получения ZnS пигментной чистоты / М. А. Елесин // Ж. прикл. химии. – 1995. – № 7. – С. 1079.
22. Гонюх, А. В. Синтез и практическое использование серосодержащих олигомеров стирола: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. В. Гонюх. – Казань, 1992. – 16 с.
23. Прошин, А. П. и др. Композиция для изготовления строительных изделий: Описание изобретения к патенту РФ 2163610. Заявл. 18.04.97. Оpubл. 20.12.98. Бюл. Изобретения. – 1998. – № 15.
24. Эффективное вяжущее на основе органического полисульфида / В. Г. Хозин [и др.] // Известия КГАСА. – Казань, 2003. – № 1. – С. 62–64.
25. Madies H., Dumas A. Состав серного строительного раствора, способ его получения и использования: Описание изобретения к



- патенту Франции 9115424. Заявл. 12.12.91. Оpubл. 18.06.93. Бюл. Открытия. Изобретения. – 1993. – № 28.
26. Греко, К. К. Пластифицированная композиция: Описание изобретения к патенту США 661239. Бюл. Изобретения. – 1979. – № 21.
27. Волгушев, А. Н. Серное вяжущее и композиции на его основе / А. В. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1997. – № 5. – С. 46–48.
28. Грунвальд, В. Р. Технология газовой серы / В. Р. Грунвальд. – М.: Машиностроение, 1992. – 271 с.
29. Минербаева Ф. Д., Оспанова М. Ш. Строительная композиция: Описание изобретения к авторскому свидетельству СССР 1265175: Бюл. Открытия изобретения. – 1986. – № 14.
30. Смолянский, В. М. Строительный материал: Описание изобретения к патенту США 5935313. Заявл. 20.04.98. Оpubл. 10.08.99. Бюл. Открытия. Изобретения. – 1999. – № 9.
31. Якушева, Л. С. Исследование деформативности серных композитов / Л. С. Якушева // Актуальные проблемы строительного материаловедения: тез. докл. – Саранск, 1997. – С. 82–83.
32. Патент № 4256499 (США) Способ приготовления серобетона / Стоунвуд Ф. Г. – Опубликовано в Б. И., 1988, № 17.
33. Орловский, Ю. И. Бетон и изделия на основе серосодержащих промышленных отходов / Ю. И. Орловский, А. С. Семченков, В. И. Харжевский // Бетон и железобетон. – 1995. – № 3. – С. 21–24.
34. Патент № 1567560 (RU) Вяжущее. / В. И. Соломатов., В. П. Селяев. и др. – Опубликовано в Б. И., 1991, № 26.
35. Королев, Е. В., Прошин, А. П., Соломатов, В. И. Серные композиционные материалы для защиты от радиации / Е. В. Королев, А. П. Прошин, В. И. Соломатов. – Пенза. ПГАСА, 2001. – 208 с.
36. Термические свойства и совместимость серных бетонов с арматурой / Ю. И. Орловский [и др.] // Бетон и железобетон. – 1995. – № 6. – С. 6–9.
37. Выбор оптимальной модифицирующей добавки сульфидных композиционных материалов / А. А. Юсупова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 17. – С. 61–63.
38. Повышение водостойких свойств композиционных материалов пропиткой в модифицированном серном расплаве / А. А. Юсупова



- [и др.] // Вестник Казанского технологического университета, 2011. № 17. – С.102–106.
39. Нуклеофильная и электрофильная активация серы в технологии неорганических сульфидов и композиционных материалов на их основе / Р. Т. Порфирьева [и др.] // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005. – № 6. – С. 131–133.
40. Андреева, С. Г. Гигиеническая оценка золошлаковых отходов, образующихся при сжигании углей Канско-Ачинского бассейна. автореф. дис. ... канд. тех. наук / С. Г. Андреева. – Кемерово: Изд-во ГОУ ВПО КемГМА. 2006. – 21 с.
41. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н. И. Ватин [и др.] // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16.
42. Путилин, Е. И. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС/Союздорнии / Е. И. Путилин, В. С. Цветков. – М., 2003. – 60 с.
43. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 363 с.
44. Энтин, З. Б. Стржалковская Н. Еще раз о золах-уносе ТЭС / З. Б. Энтин, Стржалковская Н. // Цемент и его применение. – 2009. – С. 106–111.
45. ГОСТ 25592–91. Государственный стандарт. Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Введ. 01.07.1991. – М.: Стройиздат, 2001. – 38 с.
46. Саломатов, В. В. Природоохранные технологии на тепловых и атомных электростанциях: монография / В. В. Саломатов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 853 с.
47. Экологические и экономические аспекты утилизации золошлаков ТЭС / Ю. К. Целыковский // Энергия: Экономика, Техника, Экология. – 2006. – № 4. – С. 26–34
48. ГОСТ 10178–85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Введ. 01.01.1987. – М.: Стандартиформ, 2018. – 9 с.
49. ГОСТ 310.3–76 Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Введ. 01.01.1978. – М.: Стандартиформ, 2018. – 11 с.



50. ГОСТ 31108–2003 Цементы общестроительные. Технические условия. Введ. 31.08.2004. – М.: Стандартинформ, 2017. – 21 с.
51. ГОСТ 25094–94 Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытаний Введ. 01.01.1996. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 12 с.
52. Капустин, Ф. Л. Российские стандарты по использованию золошлаков теплоэнергетики в производстве строительных материалов. Материалы II научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 23–24 апреля 2009 / Ф. Л. Капустин, В. М. Уфимцев. – М.: И/Д МЭИ, 2009. – С. 57 – 64.
53. Королев, Е. В. Серные композиционные материалы для защиты от радиации / Е. В. Королев, А. П. Прошин, В. И. Соломатов. – Пенза: ПГАСА, 2001. – 208 с.
54. РД 34.9.603–88. Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями. Введ. 01.01.1989. М.: ВТИ, 2019. – 22 с.
55. ОСТ 34–70–542–2001. Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики. Введ. 01.07.2001. М.: АООТ «ВТИ», 2001. – 8 с.
56. ВСН 185–75. Технические указания по использованию зол-уноса и золошлаковых смесей от сжигания различных видов твердого топлива для сооружения земляного полотна и устройства дорожных оснований и покрытий автомобильных дорог. Введ. 01.08.1975. – М.: Минтрансстрой СССР, 1976. – 20 с.
57. ГОСТ 9128–97. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Введ. 01.01.1999. – М.: ГУП ЦПП, 1998.
58. Баженов, Ю. М. Технология бетона / Ю. М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1987. – 417 с.
59. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов / Ю. П. Горлов. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.
60. Попов, К. Н. Строительные материалы и изделия / К. Н. Попов, М. Д. Каддо. – М.: Высшая школа, 2005. – 438 с.
61. Юдина, Л. В. Металлургические и топливные шлаки в строительстве / Л. В. Юдина, А. В. Юдин. – Ижевск: Удмуртия, 1995. – 160 с.



62. ГОСТ 25818–91: Золо-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. Введ. 01.07.1991. – М.: Стандартинформ, 2018. – 13 с.
63. ГОСТ 25485–89 Бетоны ячеистые. Технические условия. Введ. 01.01.1990. – М.: Стандартинформ, 2018. – 15 с.
64. ГОСТ 26644–85 Щебень и песок из шлаков тепловых электростанций для бетона. Технические условия Введ. 01.01.1987. – М.: Стандартинформ, 2018. – 11 с.
65. ГОСТ 20910–90 Бетоны жаростойкие. Технические условия. Введ. 01.07.1991. – М.: Стандартинформ, 2018. – 19 с.
66. Исследование методов, способов и практики утилизации серы в России, МОСКВА, Февраль, 2008. [Электронный ресурс] Режим доступа <https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/854/utiliz.pdf>
67. Пат. 2220095 Российская Федерация, МПК C01B17/00, C04B28/36. Способ получения серного вяжущего и серное вяжущее / Фараньский Р.; заявитель и патентообладатель ПШЕДЗИ ЭМБЯРСТВО ЗАГРАНИЧНЭ МАРБЕТ, науч.-ислед. ин-т связи. – № 2000132108/03, заявл. 24.05.99 ; опубл. 02.12.99.
68. Химическая технология неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Т. Г. Ахметов [и др.]. – М.: Химия, 1998. – 488 с.
69. Бусев, А. И. Аналитическая химия серы / А. И. Бусев, Л. И. Сиимонова. – М.: Наука, 1975. – 271 с.
70. Волгушев, А. Н. Серное вяжущее и композиции на его основе / А. Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1997. – № 5. – С. 51–53.
71. Черкинский, Ю. С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ / Ю. С. Черкинский. – М.: Химия, 1967. – 224 с.
72. Химическая энциклопедия / Зефилов Н.С. [и др.]. – Т. 4. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1995. – 639 с.
73. Энциклопедия полимеров / В. А. Кабанов [и др.]. – Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 с.
74. Химическая энциклопедия / Н. С. Зефилов [и др.]. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. – Т. 5. – 783 с.
75. Ананье, В. М. Использование золы-уноса в качестве добавки при производстве тяжелого бетона / В. М. Ананье, В. Н. Левченко // Строительные материалы. – 2006. – № 11. – С. 32–33.
76. Волженский, А. В. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов / А. В. Волженский, И. А. Иванов, Б. Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 216 с.



77. Иванов, И. А. Легкие бетоны с применением зол электростанций / И. А. Иванов. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.
78. Королев, Е. В. Строительные материалы на основе серы / Е. В. Королев, А. П. Прошин, В. Т. Хрулев. – Пенза; Саранск: Изд-во Морд. ун-та, 2003. – 372 с.
79. Целыковский, Ю. К. Утилизация золошлаковых материалов угольных тепловых электростанций России / Ю. К. Целыковский, А. Г. Тумановского. – М.: ВТИ, 2003. – 250 с.
80. Юсупова, А. А. Технология неорганических веществ на основе серы и кремнеземистых соединений: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. А. Юсупова. – Казань, 2004. – 212 с.
81. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин. – М.: – Феникс, 2007. – 120 с.
82. Васильев, Б. Т. Сера как сырье для производства серной кислоты (свойства, способы получения, подготовка серы) / Б. Т. Васильев, А. П. Шелякин, Н. П. Добросельская. – М.: НИИТЭХим, 1985. – 45 с.
83. Рояк, С. М. Специальные цементы / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с.
84. Локшин, Э. П. Барий и его свойства / Э. П. Локшин, Н. Б. Воскобойников. – М.: Изд-во КНЦ РАН. 1996. – 168 с.
85. Лебедев, В. А. Фазовая поляризация при электролитическом приготовлении сплавов в солевых расплавах / В. А. Лебедев. Тез. докл. V Всес. совещ. по физ. химии и электрохимии расплавленных и тв. Электролитов. – Свердловск: Полиграфист, 1973. – С. 54–56.

Ответственный за выпуск Водопьянова С. В.

Подписано в печать 08.07.2019

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

6,74 усл. печ. л.

7,25 уч.-изд. л.

Тираж 200 экз.

Заказ 64/19

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68

