

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО. ОБЗОР МОДИФИКАТОРОВ

Найдешкин В. В.

научный руководитель д-р техн. наук Назиров Р. А.

Сибирский федеральный университет

На сегодняшний день Россия добывает огромное количество полезных ископаемых. Горно-металлургический комплекс создает серьезные экологические проблемы, связанные со скоплением отходов, загрязнением подземных и поверхностных вод, что негативно сказывается на окружающей среде и здоровье населения. Объемы отвалов и хвостохранилищ горнодобывающего и металлургических комплексов составляют порядка 80 млн. тонн с ежегодным приростом в 2,7 млн. тонн [1].

Однако, в современном мире проявляется тенденция к охране окружающей среды и наиболее рациональном использовании отходов промышленности. Использование побочных продуктов одной отрасли в качестве сырья для другой является приоритетной задачей как с научно-технической, так и с экологической точек зрения [2].

В качестве наиболее перспективного разрабатываемого направления необходимо отметить использование серы в качестве вяжущего при производстве строительных изделий.

Практически вся сера (более 90%), производится на сегодняшний день как побочный продукт нефте- и газопереработки и цветной металлургии при утилизации диоксида серы. Мировое производство технической серы в настоящее время составляет порядка 68 млн т., а потребление составляет 50,5 млн т. Следовательно, требуются новые варианты применения данного отхода.

Применение серобетона очень разнообразно. Это может быть как дорожное строительство (ограждения, бортовые камни, тротуарная плитка), возведение нулевого цикла зданий и сооружений (сваи, фундаменты, подпорные стены, тоннели), так и конструктивные элементы (плиты, балки, рамы и фермы).

Однако, существует серьезная проблема изготовления серобетонных изделий, связанная с большой усадкой серного вяжущего. Это обусловлено фазовым переходом серы из жидкого состояния в твердое и изменением плотности фаз [3]. Использование различных модификаторов позволяет стабилизировать матрицу.

В качестве модификаторов исследователями предлагаются различные добавки для повышения прочности и замедления кристаллизации серного вяжущего.

Экспериментальные исследования [4] показали, что введение в смесь парафина в количестве 0,2-1 % от веса существенно улучшает удобоукладываемость смеси, что повышает плотность и прочность образцов.

В изобретении [5] авторами было изучено повышение прочности серобетона при сохранении других ценных свойств материала, что достигается применением композиции, включающей 70% молотого кварцевого песка, серу, а в качестве модификатора используются полимеры, представляющие собой полиорганополисульфиды (аналоги промышленных тиоколов) с ненасыщенными углерод-углеродными связями.

В работах [6,7] авторами сообщается о приготовлении серных бетонов при помощи модификатора ДЦПД и йода. В качестве добавок, исполняющих роль центров

кристаллизации и способствующих формированию однородной мелкокристаллической структуры серы, использовались тонкоизмельченные железосодержащие кеки Никелевого завода. Для примера, введение 5% ДЦПД в смесь сера (60%) + кеки (40%) повышает прочность композита с 28,2 до 48 МПа, а 0,007% йода – до 38,2 МПа.

Несмотря на лабораторные успехи в модификации элементарной серы дициклопентадиеном, промышленное применение крайне затруднено, так как экзотермическая природа такой полимеризации (процесс нестабилен при $t > 140^\circ$) требует необходимости контроля температуры на всех стадиях изготовления конечного материала.

МакБи и Салливан [6] решили данную задачу предварительной модификацией серы. Процесс модификации стал более стабильным и нечувствительным в температурном диапазоне смешивания компонентов. Этот процесс использует контролируемую реакцию с циклопентадиеном.

Смесь модификаторов дициклопентадиена и олигомеров ЦПД и по сегодняшний день широко используется при производстве бетонов с улучшенными свойствами. Олигомеры циклопентадиена – побочный продукт при производстве смол ДЦПД, содержат не более 5% циклопентадиена. Массовый состав олигомера примерно следующий: 10% димера, 10% тримера, 20% тетрамера, 45% пентамера и 10% высокомолекулярного полимера.

В качестве модификатора так же используется стирол. Присутствие стирола в расплавленной сере способно приводить к ее модификации. Положительный эффект проявляется при 10% стирола. Авторы работы показали, что существенных улучшений механических свойств можно ожидать при большем содержании модификатора, например, когда доля стирола сравнима или даже больше, чем S в исходном составе смеси [8].

Расплав серы, пластифицированный стиролом, имеет относительно высокую вязкость и низкую степень гомогенности раствора, что затрудняет последующую работу с ним.

Многочисленные исследования [3] показали, что битум может быть использован для модификации серы. Добавка битума к сере в количестве 2,5% инициирует химическую реакцию, которая зависит от температурного и временного факторов. Это может быть как процесс образования полимера, так и дегидратация с выделением сероводорода (H_2S). Рекомендуемый температурный интервал для модификации серы битумом составляет 135-141°C.

Результаты исследований наглядно подтверждают эффективность битума как замедлителя процесса кристаллизации $S\beta \rightarrow S\alpha$. Более мелкая микроструктура помогает противостоять термическому расширению и трещинообразованию материала при внешних воздействиях среды, а роль битума в приготовлении модифицированного серного цемента – не только стабилизация кристаллических фаз, но еще и контроль микроструктуры.

Авторами работы [9] было экспериментально доказано, что механические свойства серобетонных образцов зависят не только от количества модификатора, но и от времени реакции (перемешивания подогретой смеси с наполнителем) и температуры [10] компонентов смеси.

Таким образом, проделанный обзор позволяет судить о том, что для повышения прочности серобетонных композитов необходимо вводить органические модификаторы серного вяжущего. При этом улучшаются показатели био-, термо- и водостойкости. Стоит отметить, что вопрос модификации серы остается ещё не до конца изученным. Предлагаемые способы модификации серы требуют значительной технологической точности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стратегия развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года [Электронный ресурс]: Официальный сайт Министерства регионального развития. – Режим доступа: <http://www.minregion.ru/documents/296?locale=ru>.
2. Демьянова В. С. Экологические аспекты ресурсосбережения нерудных полезных ископаемых/Демьянова В. С., Тростянский В. М., Чумакова О. А.//Успехи современного естествознания. – 2008. - №8. – С.91-93.
3. А. М. О. Mohamed. Sulfur concrete for the construction industry/ А. М. О. Mohamed, М. М. El Gamal. – J. Ross Publishing, 2010. – P. 424. Printed in the USA.
4. Шарипов С. М. Организация производства серных плиток с использованием местных сырьевых материалов/Шарипов С. М., Даленова Н. А.//Труды университета. – 2010. - №2. – С.80-82.
5. Пат. 2374204 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/36, С 04 В 111/20/ Композиция для получения серного бетона/ Лакеев С. Н. ; патентообладатель ООО Инновационный центр «Химические технологии и оборудование». - №2008114691/03 ; заявл. 14.04.2008 ; опубл. 27.11.2009, Бюл. №33. – 6 с.
6. Пат. US4348313 A USA, US 06/196,72/ Concrete formulation comprising polymeric reaction product of sulfur/cyclopentadiene oligomer/dicyclopentadiene/ William C. McBee, Thomas A. Sullivan; патентообладатель William C. McBee, Thomas A. Sullivan.; заявл. 14.10.1980 ; опубл. 7.09.1982.
7. Личман Н. В. Серобетон на основе местного сырья и промышленных отходов Норильского региона/Личман Н. В., Кухаренко Л. В.//Строительные материалы. – 2000. - №1. – С.25-26.
8. Blight L., Currell B.R., Nash B.J., Scott R.A.M., Stillo C. // New Uses of Sulfur / Ed. D.J. Bourne. Advances in Chemistry Series. American Chemical Society. - 1978.-V.-165. P. 13-30.
9. Bahrami Adeh, N. Preparation of Sulfur Mortar from Modified Sulfur/ Bahrami Adeh, N., Mohtadi Haghghi, M., Mohammad Hosseini, N.,// Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Note. – 2008. - №27. – С.123-127.
10. Нагибин Г. Е. Поведение серных вяжущих и композиций на их основе при различных температурах/Нагибин Г. Е., Добросмыслов С. С., Задов В. Е.//Известия КГАСУ. – 2013. - №4. – С.245-251.