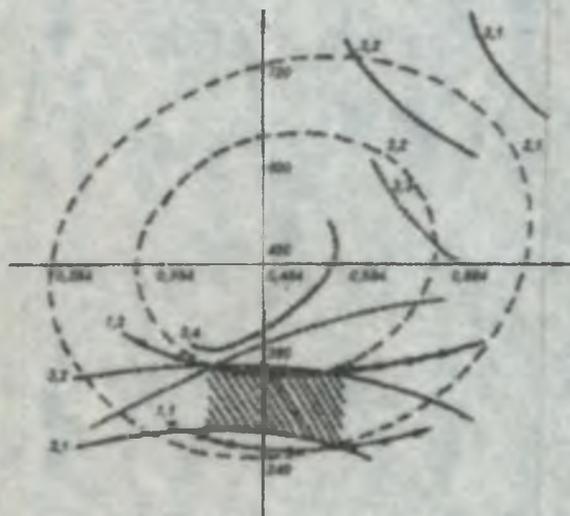


38.38
0-75

Оспанова М.Ш., Сулейменов Ж.Т.



ПОЛИМЕРСЕРИЙНЫЕ БЕТОНЫ



Тараз - 2001

2012
0-25

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Оспанова М.Ш., Сулейменов Ж.Т.

ПОЛИМЕРСЕРНЫЕ БЕТОНЫ

11330 (Т)

Тарму
Тараз қаласы
Копия графикалық
басы



Тараз 2001

Власов Ю.

Критерий эффективности : [Контроль и проверка исполнения в деятельности парт. орг. республики].

Парт. жизнь, Ташкент, 1982, № 12, с. 75—78.

Handwritten mark

Handwritten mark

№ 19753
6 № 215
ВКП 17 II 83

Handwritten mark

Handwritten mark

9.2.6

Оспанова М.Ш., Сулейменов Ж.Т. Полимерсерные бетоны. Тараз: ТарГУ., 2001-265с.

УДК 666.972/088.8

Рецензенты:

- Бисенов К.А.- доктор технических наук, профессор кафедры «Экология и рациональное использование природных ресурсов» Кызылординского государственного университета им. Коркыт-Ата
- Бержанов Д.М.- доктор технических наук, профессор, технический директор ОАО «Химпром»

В монографии изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке технологии композиционных материалов с применением серы. Представлены технологические особенности применения полимерсерных мастик и бетонов на их основе в строительной индустрии зарубежных стран. Изложены теоретические основы и способы стабилизации самой эффективной, из существующих аллотропов, полимерной модификации серы, устраняющей один из основных недостатков композиций на ее основе – хрупкость.

Предназначена для производственников, студентов технических специальностей, научных сотрудников и аспирантов, занимающихся в направлении совершенствования и внедрения полимерсерных бетонов в производстве строительных изделий.

Библ. 283

Ил. 74.

Табл. 56

Рекомендовано к изданию Ученым советом Таразского государственного университета им. М.Х.Дулати (протокол № 15 от 30 июня 2000г.)

ISBN 9965-498-37-7

©Оспанова М.Ш., Сулейменов Ж.Т., 2001

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. ПОЛИМЕРСЕРНЫЕ БЕТОНЫ..... | 8 |
| 1.1. Общие сведения о полимерсерных бетонах | 8 |
| 1.2. Классификация полимерсерных бетонов | 12 |
| 1.3. Опыт использования полимерсерных бетонов в строительной индустрии | 17 |
| 1.4. Сера, серосодержащие отходы и добавки | 31 |
| 1.5. Минеральные наполнители и заполнители | 51 |
| 1.6. Эффективность и особенности использования отходов переработки фосфатитов в технологии бетонов | 60 |
| 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРСЕРНОГО БЕТОНА | 64 |
| 2.1. Полиморфизм серы | 64 |
| 2.2. Теоретические основы процесса полимеризации серы..... | 80 |
| 2.3. Способы получения и стабилизация полимерной серы..... | 89 |
| 2.4. Физико-механические свойства серы | 97 |
| 2.5. Влияние температуры на свойства полимерсерных бетонов | 100 |
| 2.6. Исследование влияния модификаций серы на структуру и свойства мастик..... | 104 |
| 2.7. Исследование влияния пятиоксида фосфора на структуру и свойства мастик..... | 114 |
| 3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРСЕРНЫХ БЕТОНОВ | 124 |
| 3.1. Теория структурообразования полимерсерных бетонов | 124 |
| 3.2. Мاستичная часть | 127 |
| 3.3. Исследование роли наполнителя в формировании структуры серной мастики | 131 |
| 3.4. Подбор состава серных бетонов | 133 |
| 3.5. Подбор состава бетона на основе серосодержащих отходов | 143 |
| 3.6. Оптимизация составов шлакополимерсерного бетона (ШПСБ)..... | 146 |

| | |
|--|-----|
| 4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРСЕРНЫХ БЕТОНОВ..... | 155 |
| 4.1. Способы получения полимерсерного бетона (ПСБ)..... | 155 |
| 4.2. Технология изготовления и исследование свойств серных мастик на основе отходов фосфорной промышленности..... | 161 |
| 4.2.1. Технология изготовления и исследование свойств мастик на основе фосфорных шлаков..... | 161 |
| 4.2.2. Технология и исследование свойств мастик на основе пиритных огарков, фосфоритной мелочи и фосфогипса..... | 171 |
| 4.3. Разработка технологических параметров и принципиальной технологической схемы изготовления изделий из ШПСБ..... | 179 |
| 5. ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРСЕРНЫХ БЕТОНОВ..... | 193 |
| 5.1. Физико-механические и физические свойства..... | 193 |
| 5.2. Коэффициент линейного термического расширения..... | 220 |
| 5.3. Коррозионная стойкость полимерсерных бетонов..... | 229 |
| 5.3.1. Опыт исследования коррозионной стойкости ПСБ..... | 229 |
| 5.3.2. Коррозионная стойкость ШПСБ..... | 235 |
| 6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПСБ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ..... | 242 |
| 6.1. Технико-экономическая эффективность применения изделий из полимерсерных бетонов..... | 242 |
| 6.2. Технико-экономическая эффективность производства шлакополимерсерного бетона..... | 245 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 248 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 249 |

ВВЕДЕНИЕ

Сера находит применение во многих отраслях народного хозяйства нашей республики. Около 50% серы расходуется на получение серной кислоты, 25% – на получение сульфидов, используемых в бумажной промышленности. Остальная часть – на борьбу с болезнями растений, вулканизацию, синтез красителей, производство спичек, строительство и др.

Впервые использование серы в строительстве в качестве вяжущего в производстве композиционных материалов относятся к патентам Англии и США 140-летней давности /1/. В основу изобретения использовано свойство серы плавится при 112,8°C. а при охлаждении ниже этой температуры – кристаллизоваться с приобретением определенной прочности. Но до 30-х годов XX в. сера использовалась только для крепления болтов в бетонных фундаментах, стоек перил лестниц и ограждений балконов. Это было связано с тем, что сера являлась дефицитным веществом, а сам материал на ее основе получался хрупким и неморозостойким. Эти недостатки были выявлены, а затем устранены результатами исследований С.П.Реина и В.В.Дюккера /2, 3/. Они улучшили свойства серных мастик и использовали их для футеровки травильных ванн в качестве кислотоупорного кирпича. Однако дальнейшего развития и широкого применения материалы на основе серы не получили из-за двух причин. Во-первых: они получались по тем временам дорогими по сравнению с цементными растворами и бетонами, а во-вторых: были вытеснены пластмассами на основе попутных продуктов переработки нефти, появившимися в 40-х годах. Поэтому в последующие 25 лет к применению серы как связующего материала для приготовления мастик, растворов и бетонов почти не возвращались. Только лишь в конце 60-х годов вновь появился интерес к ней в США и особенно в Канаде, где накопились большие неиспользованные запасы регенерированной серы и стоимость бетонов на основе серы оказалась ниже цементных.

В настоящее время перспективность применения серы в строительстве обусловлена возможностью получения серы из вторичных источников в результате утилизации серосодержащих отходящих газов, отходов производства серы и серной кислоты, а также очистки нефти, что особенно важно при быстро развивающейся нефтедобывающей промышленности Казахстана. Поэтому толчком к резкому увеличению производства серы будет не только спрос на нее как к сырью, но и как результат усиливающейся борьбы за охрану окружающей среды от вредного воздействия промышленных газов и продуктов переработки различных видов сырья.

Из выступления президента Назарбаева Н.А. 5 июля 2000 г. в средствах массовой информации, в связи с открытием месторождения нефти Каспийского шельфа Восточного Кашагана: «Казахстан войдет в пятерку стран мира по добычи нефти и в течении 10...15 лет сможет вытеснить Арабские и Африканские страны», а следовательно увеличатся и ресурсы серы.

Краткий обзор исследований по полимерсерным бетонам, проведенных за рубежом, показывает, что в ряде стран выполнен обширный объем научных работ. Изучены основные свойства серных композиционных материалов, их химическая стойкость в различных средах, определены рациональные области применения изделий из полимерсерных бетонов в строительстве. Разработаны нормативные документы, регламентирующие свойства и технологию. Так, в нормах США ASTM 386-77 предусмотрено применение серных мастик в качестве химического материала. Ряд составов и композиций, содержащих серу, запатентован и успешно производится фирмами в промышленном масштабе. Однако сведения о составах и технологиях изготовления носят, как правило, рекламный характер и практически не воспроизводимы. Поэтому с целью широкого применения полимерсерных бетонов в отечественной практике необходимы комплексные исследования этого специфического строительного материала и определение его эффективности для различных регионов Казахстана.

Анализ технической литературы показывает, что полимерсерные бетоны по прочностным характеристикам занимают промежуточное положение между высокопрочными цементными и полимербетонами. По химической и диэлектрической характеристикам они не уступают большинству видам полимербетонам, а по стоимости значительно ниже их.

Особый научный вклад в разработках теоретических основ структурообразования, основ проектирования и методики расчета составов, изучения физико-механических свойств, химической стойкости, внутренних напряжений и других характеристик полимерсерных бетонов, а также основах их заводской технологии вложен Патуроевым В.В., Орловским Ю.И., Волгушевым А.Н., Шестеркиной Н.Ф., Касимовым И.К., Меньковским М.А., Яровским В.Т., Орловской Е.В.

Известны исследования в области полимерсерных бетонов и многих зарубежных ученых – Mc Bee W.C., Sullivan T.A., Ho J.L.K., Woodhams R.T., Ortega A. (США), Currell B.R., Parrett F.W., Loov R.E., Vroom A.H., Jordann I.J., Gillott J.E. (Канада), Mazukami Kunio, Tanishima Tadahiko, Tanabe Masato, Imai Tomohiro, Nichi Seiya (Япония), Ecker A., Minke G. (Германия) и другие.

В предлагаемой читателю монографии обобщен опыт исследований и практического использования полимерсерных бетонов, в том числе в об-

ласти физико-химических основ структурообразования, полиморфизма серы, способов стабилизации ее полимерной модификации, методов подбора оптимальных составов, их основных свойств, заводской технологии изготовления и внедрения в различных отраслях народного хозяйства.

Показана перспективность использования в качестве вяжущего серы для изготовления полимерсерного бетона. набор прочности которого приобретает 90% путем простого охлаждения до температуры окружающего воздуха, в то время как для портландцементного бетона он ускоряется за счет применения быстротвердеющих бетонов или использования метода горячего формования, что влечет за собой существенное увеличение себестоимости. Поэтому обоснована и экономическая эффективность применения полимерсерных бетонов и изделий на их основе в строительной индустрии Казахстана, климат которого резко континентальный.

Кроме того, результаты исследований позволят утилизировать вторичные продукты фосфорной промышленности, развитой на базе богатейшего месторождения фосфоритов Карауского бассейна, накопленных в отвалах и занимающих обширные территории и негативно действующих на экологию региона.

Авторы выражают благодарность д.т.н. Орловскому Ю.И. за помощь при подготовке монографии, а также д.т.н., профессору Бержанову Д.С. и д.т.н., профессору Бисенову К.А. за ценные замечания при рецензировании данной работы.

Глава 1. ПОЛИМЕРСЕРНЫЕ БЕТОНЫ

1.1. Общие сведения о полимерсерных бетонах

Успехи химии в области синтеза полимеров открывает практически неограниченные возможности для изготовления материалов с самыми разнообразными свойствами.

В настоящее время в строительстве применяют около 200 видов составов бетонных смесей, содержащих новые виды вяжущих, к которым относятся быстротвердеющие цементы, полимеры и сера, а также заполнители. Некоторые виды смесей включают более 10 видов компонентов (цемент, вода, добавки трех видов, заполнители содержащие по 4...6 фракций, в значительной степени различающихся физическими характеристиками и точностью дозирования (цемент, вода, добавки – 1%, заполнители \pm 2% по ГОСТ 7473-95).

Кроме того, в зарубежных странах для изготовления полимербетонов применяют около 10 типов различных мономеров или олигомеров, которые в комбинациях с модифицирующими добавками позволяют получить более 30 разновидностей полимербетонов.

К числу наиболее распространённых бетонов на полимерных материалах следует отнести полимербетоны, бетонополимеры и полимерсерные бетоны. Этим материалам присущи не только высокая плотность, прочность, химическая стойкость и долговечность, но и высокие диэлектрические или электропроводящие характеристики. Кроме того, они сравнительно просты в изготовлении, и поэтому среди крупнейших потребителей полимерных материалов на одном из первых мест стоит строительная индустрия.

Следует, однако, отметить, что на многих промышленных предприятиях в условиях сильного агрессивного воздействия повышенного давления и температуры термопластичные полимерные материалы быстро стареют, а ненаполненные терморезактивные, имея высокий коэффициент температурных деформаций, отслаиваются от защищаемых конструкций. Как показывает практика эксплуатации многих промышленных предприятий, защита строительных конструкций полимерными покрытиями малоэффективна и во многих случаях не обеспечивает необходимой надёжности и долговечности сооружений [4, 5, 6]. В связи с этим в самых разнообразных отраслях промышленности всё чаще отмечается отсутствие строительных материалов, которые сочетали бы высокую химическую стойкость с высокой прочностью и долговечностью.

Работы по созданию новых композиционных материалов, способных длительное время эксплуатироваться в условиях воздействия промышленных,

климатических и других видов агрессивных сред, актуальны и несомненно вызывают интерес в настоящее время.

Так, в сентябре 1998 г. в г. Болонья, Италия, состоялся очередной IX Международный конгресс по полимерам в бетоне. Представленные доклады носили как теоретический, так и практический характер и приоритетными были темы, посвященные новым материалам и технологиям, фазовому составу и микроструктуре, долговечности и старению [7].

Исследования последних лет, как в нашей республике, так и за рубежом показали, что для получения химически стойкого композиционного материала в качестве связующего может быть использован расплав серы.

Впервые вопросы использования серы и серосодержащих отходов строительной индустрии были вынесены на Всесоюзную конференцию «Повышенные долговечности промышленных зданий и сооружений за счет применения элимербетонов», которая проводилась в 1978 г. в Ташкенте.

Предпосылками к использованию серы в качестве связующего является: свойство расплава быстро твердеть при охлаждении; низкие энергетические затраты на плавление серы и изготовление серного бетона по сравнению с затратами на производство цемента и цементных бетонов; высокая стойкость по отношению к агрессивным средам и адгезии к металлам и минеральным заполнителям.

Области применения полимерсерного бетона в строительстве могут быть разнообразны. Они используются в тех случаях, когда применение цементного бетона без антикоррозионной защиты недопустимо или требуется применение конструкционного быстротвердеющего бетона. Это, прежде всего для коррозионностойких изделий, применяемых при строительстве предприятий химической промышленности, монолитных и сборных коррозионностойких полов, складских помещений и хранилищ агрессивных материалов и веществ, дорожном, мостовом, сельскохозяйственном и гидротехническом строительстве, при ремонтно-восстановительных работах. Серные бетоны являются хорошими диэлектриками, в связи с чем их применение перспективно в энергетическом строительстве.

Эффективность полимерсерных бетонов обуславливается и тем, что на серном связующем могут быть получены бетоны более высокой прочности при использовании тех же заполнителей, что и для цементного бетона.

Наряду с высокими физико-механическими свойствами, долговечностью и простотой технологии, серные бетоны являются не термостойкими, обладают повышенной хрупкостью, имеют тенденцию к снижению водостойкости и прочности во влажных условиях, не огнестойкие. При определенных условиях эксплуатации они могут подвергаться биологической коррозии со стороны тионовых бактерий.

Устранение этих недостатков является ближайшей научной задачей. Наиболее перспективными направлениями при решении этой задачи является: подбор оптимальных составов и выявление наиболее эффективных наполнителей, заполнителей, пластификаторов и добавок функционального назначения и, наконец, разработка научных и практических основ технологии изготовления полимерсерных бетонов.

Основной трудностью при разработке основ технологии полимерсерных бетонов является надежная во времени стабилизация серного расплава в полимерном состоянии, т.е. обеспечение процесса сополимеризации серы с веществами и соединениями, играющими роль стабилизаторов. В качестве стабилизаторов могут применяться целый ряд веществ и соединений: дициклопентадиен, стирол, гексахлорпаракилол, хлорпарафин, фосфор и его соединения, йод и другие, а также отходы химических производств, содержащие эти вещества. Такая технология требует дополнительных затрат и усложняет процесс приготовления серной мастики, однако это вполне компенсируется более высокой коррозионной, морозо- и водостойкостью полимерсерного бетона, снижением его хрупкости, повышением био- и огнестойкости.

Полимерсерные бетоны по своим физико-механическим свойствам могут быть конкурентоспособными полимербетонам, а по ряду характеристик и экономической эффективности значительно их превосходить, что открывает перспективы их внедрения в различных областях строительства в качестве бетонов специального назначения /8/.

Как отмечалось в ряде работ /9-13/, серные бетоны находят все большее распространение в строительной практике, как в развитых зарубежных странах, так и СНГ. Однако в нашей республике пока еще не уделяется должного внимания в плане научных исследований и практического использования тех многообразных специфических свойств полимерсерных бетонов, которые позволяют существенно расширить их эффективное применение в народном хозяйстве.

Серные бетоны являются новым видом композиционных материалов, в состав которых входят серное вяжущее и инертные заполнители и наполнители. Особенностью этих композиций является вид связующего, в качестве которого используется техническая сера, модифицированная в некоторых случаях различными добавками. Сера по своей природе является термопластом, и композиции на основе серы, в том числе и серные бетоны, являются термопластами.

Технологической особенностью приготовления серных бетонов является способ их получения по так называемой «горячей» технологии, по которой все составляющие до перемешивания подогреваются до $140 \pm 5^\circ\text{C}$. При этой

температуре сера находится в жидком состоянии (плавление серы начинается при 120°C).

Изготовление полимерсерных бетонов осуществляется по технологии, отличающейся от технологии изготовления портландцементных прежде всего тем, что не используется вода, исключается процесс пропарки, а, следовательно, необходимость использования пропарочных камер, освобождаются заводские площади, и уменьшается численность обслуживающего персонала, снижаются затраты на перемещение металлоформ и изделий кранами. Кроме того, набор прочности бетонов связан только со временем охлаждения смеси, что определяет высокую оборачиваемость оснастки и позволяет загружать изделия полезной нагрузкой практически сразу после их изготовления и остывания /14/.

По данным /15/ показана перспективность использования в качестве вяжущего серы, поскольку серный бетон может набирать 90% прочности в течение 6 ч. путем простого охлаждения до температуры окружающего воздуха, в то время как ранний набор прочности бетоном с применением портландцемента можно ускорить лишь путем применения быстротвердеющих цементов или использования метода горячего формования, что влечет за собой существенное увеличение себестоимости.

Важным свойством серного бетона является возможность его повторного использования без значительных изменений прочностных характеристик и других свойств, что обеспечивает безотходность производства изделий и конструкций на его основе /16/. Анализ работ позволяет заключить, что необходимые для приготовления полимерсерных бетонов затраты энергии втрое меньше, чем при изготовлении цементных бетонов /17/.

Расплав серы в композиции выполняет роль жидкой фазы, определяющей все основные технологические показатели смеси (подвижность, удобоукладываемость). Жизнеспособность смеси в горячем состоянии практически неограниченна.

Процесс отверждения связан с кристаллизацией серы при охлаждении. При температуре ниже 120°C сера из жидкого состояния переходит в твердое.

Кроме того, эти материалы обладают водонепроницаемостью, атмосферной и морозостойкостью, химической стойкостью, низкими тепло- и электропроводностью и при соответствующем технико-экономическом обосновании могут найти применение в различных конструкциях и сооружениях.

Серные бетоны применяются в конструкциях зданий и сооружений, в период эксплуатации которых предъявляются повышенные требования по стойкости к агрессивным средам, морозо- и атмосферостойкости, непроницаемости. Такие конструкции имеются в промышленных, сельскохозяйственных, складских сооружениях, как для сыпучих, так и жидких материалов.

В начале 70-х годов в связи со снижением дефицитности серы на мировом рынке первыми к изучению возможности применения серы в строительстве обратились канадские исследователи, которые за короткий срок разработали составы, технологию получения новых композиционных материалов и создали базу по изготовлению первого промышленного серного бетона. Это направление в дальнейшем получило развитие в США, Японии, Саудовской Аравии, Франции и других странах.

В Казахстане были также начаты работы по использованию серы в технологии производства строительных материалов в связи с ожидаемым значительным увеличением производства серы.

Перспектива этого роста, прежде всего, связана не с увеличением добычи природной серы, а с повышением получения ее как побочного продукта при очистке нефти, природных газов, топочных газов и решением других экологических проблем.

1.2. Классификация полимерсерных бетонов

В В. Патуроевым и Ю.И. Орловским разработана единая классификация и терминология применительно к полимербетонам (ПБ), т.к. из-за их обширной группы с добавками полимеров или на основе полимеров они назывались произвольно, что вносило путаницу и иногда затрудняло понимание описываемых явлений (рис. 1.1).

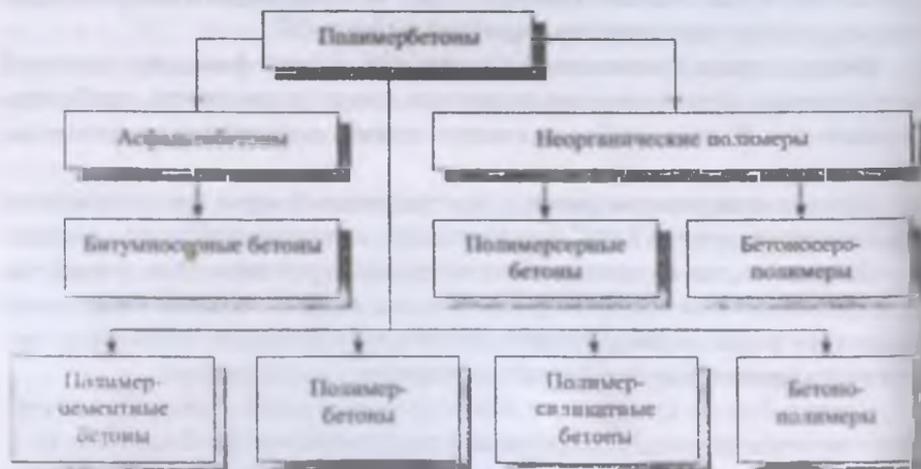


Рис. 1.1. Классификация полимербетонов.

Что касается терминологии полимерсерных бетонов (ПСБ), то за рубежом их называют «серные бетоны» или «серобетоны».

Существующая и общепринятая терминология в СНГ – «полимерсерные бетоны» – обуславливалась тем, что при разработке составов, как правило, обеспечивалась стабилизация полимерной серы в массе затвердевшей композиции, которая улучшает все эксплуатационные свойства разработанных составов и имеет ряд преимуществ перед ее ромбической модификацией.

Авторами предлагается термин «шлакополимерсерные бетоны» (ШПСБ) для ПСБ, в качестве заполнителей которых используются шлаки различных производств химической промышленности.

По прочностным характеристикам серные бетоны занимают промежуточное положение между цементными бетонами В25-В30 и полимербетонами.

У полимерсерных бетонов по аналогии с полимербетонами можно выделить три основные структуры: микроструктуру серной мастики; мезоструктуру серного раствора; макроструктуру серного бетона.

Микроструктура серных мастик. К основным структурообразующим факторам, определяющим свойства серных мастик, следует отнести вид и дисперсность наполнителей, степень наполнения системы, характер адгезионных связей серного вяжущего с поверхностью наполнителя и величину внутренних напряжений, возникающих в системе «сера-наполнитель».

Исследования НИИЖБа и других организаций свидетельствуют, что оптимальные значения удельной поверхности наполнителя должны лежать в пределах $3000 \pm 500 \text{ см}^2/\text{г}$, а оптимальная степень наполнения серы минеральным порошком от 1:2 до 1:2,5. Исследования системы «сера-наполнитель» (кварцевая и андезитовая мука, зола-унос и др.) показали, что величина адгезионных связей определяется в основном физическими связями. При этом необходимо учитывать, что сама сера без наполнителя под влиянием внешних воздействий (температурных перепадов, атмосферных воздействий и др.) способна к структурным изменениям, в том числе к переходу из одного аллотропного состояния в другое (например, сера S_7 при 37°C , а сера S_8 при 50°C перестраиваются в серу S_8 и др.), что вызывает дополнительные внутренние напряжения и приводит к снижению прочностных характеристик, а в ряде случаев к шелушению и нарушению целостности материала.

Высокие адгезионные связи при оптимальной степени наполнения серы минеральными наполнителями в значительной степени затрудняют негативные структурные изменения серного вяжущего, но полностью не могут их исключить. Поэтому для повышения стабильности структурного состояния серного вяжущего, повышения технологичности и долговечности серных мастик в конечном итоге серных бетонов в их состав вводят различные модифицирующие добавки.

Следующая особенность правильно приготовленной серной мастики – пониженное содержание воздушных пор. В процессе приготовления серной мастики в расплавленную серу вводят модификатор и минеральный наполнитель, который содержит в своем составе значительное количество вовлеченного воздуха. При тщательном перемешивании наполнителя с расплавленной серой при температуре 145...150°C происходит дегазация, и основная часть вовлеченного наполнителем воздуха улечучивается.

Мезоструктура серных растворов. В отличие от серых мастик серный раствор дополнительно содержит в своем составе песок с размером зерен 0,15...3мм. В этом случае основными определяющими факторами оптимальности мезоструктуры будут наибольшая плотность упаковки зерен песка и высокие адгезионные связи серной мастики с песком. Практика показала, что серная мастика имеет высокую адгезию к различного вида песку. Плотность упаковки в указанных пределах зерен песка составляет около 66%, пустотность соответственно 34%. Эта пустотность песка и должна быть заполнена соответствующим количеством серной мастики.

Макроструктура серных бетонов. Серные бетоны содержат все три фракции наполнителей и заполнителей - минеральную муку, песок и щебень. По аналогии с серными растворами определяющие факторы оптимальности макроструктуры серных бетонов те же -наибольшая плотность упаковки зерен заполнителя и высокая адгезионная связь серной мастики со щебнем. При этом щебень предусматривается использовать с учетом прерывистой гранулометрии.

Результаты испытаний (табл. 1.1) показали, что научно подобранные составы тяжелых серных бетонов имеют очень высокие прочностные характеристики и такие бетоны с успехом могут быть использованы для изготовления ответственных химически стойких несущих конструкций. Эти испытания подтвердили, что теория структурообразования полимербетонов, разработанная в НИИЖБ, достаточно универсальна и ее основные положения полностью применимы для подбора оптимальных составов серых бетонов.

Таблица 1.1

Кубиковая прочность полимерсерных бетонов на сжатие
(размер образцов 70×70×70 мм)

| № состава | Разрушающая нагрузка, кг | Прочность на сжатие, МПа |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 39500 | 80,6 |
| 2 | 38600 | 78,9 |
| 3 | 38225 | 78,0 |
| 4 | 37975 | 77,5 |

По виду заполнителя серные бетоны подразделяются на легкие, тяжелые и особо тяжелые. Усредненные показатели физико-механических свойств полимерсерных бетонов приведены в табл. 1.2.

По структуре серные бетоны могут быть плотные, поризованные, ячеистые и крупнопористые.

В основу классификации цементных бетонных смесей в отечественной практике положены принципы подвижности и жесткости. В соответствии с ГОСТ 7473-85 бетонные смеси подразделяют на восемь типов (марка по удобоукладываемости).

Смеси ПСБ в зависимости от расхода серного вяжущего обладают различной подвижностью и могут быть литыми, подвижными, жесткими и особо жесткими.

Таблица 1.2

Усредненные показатели физико-механических свойств ПСБ

| Показатель | Серные бетоны | |
|---|-----------------------|-------------------------|
| | тяжелые | легкие |
| Средняя плотность, кг/м ³ | 2300-2600 | 1400-2000 |
| Кратковременная прочность, МПа | | |
| кубиковая | 40-60 | 30-50 |
| призменная | 35-50 | 25-40 |
| Модуль упругости при сжатии, МПа | (4-5)·10 ⁴ | (2-2,5)·10 ⁴ |
| Коэффициент Пуассона | 0,18-0,2 | 0,31-0,24 |
| КЛТР (×10 ⁻⁶), °С | 9-10 | 7-9 |
| Линейная усадка, % | 0,2-0,4 | 0,2-0,4 |
| Водопоглощение, % | 0,5-1,2 | 0,7-1,5 |
| Водонепроницаемость, атм. | 10-16 | 8-10 |
| Морозостойкость, циклы | 200-400 | 50-150 |
| Термостойкость, °С | 80 | 80 |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С) | - | 0,35-0,4 |

Удобоукладываемость серных бетонов зависит от количества и свойств мастичной части. Чем выше содержание мастичной части или чем более жидкая ее консистенция, тем больше подвижность бетонной смеси.

В других странах приняты другие градации и оценки реологических свойств бетонных смесей.

Способ уплотнения смеси определяется ее подвижностью и может быть реализован без внешнего воздействия, вибрацией, прессованием, комбинированным воздействием, набрызгом и др. Приготовление и укладку смеси серного бетона осуществляют на стандартном и специальном технологическом оборудовании, сконструированном в технологическую линию. Жизнеспособность смеси серного бетона зависит только от температуры и при поддержании ее в интервале 130...150°C практически неограничена. Застывшая смесь при повторном нагреве восстанавливает первоначальную подвижность. Твердение смеси серного бетона является физическим процессом и происходит в результате остывания, что сопровождается кристаллизацией серы на поверхности заполнителей и наполнителей, приводящей к «цементации» всех составляющих в монолитную структуру. Изделия из серного бетона могут изготавливаться в сборном, монолитном или сборно-монолитном вариантах.

Серные бетоны обладают высокой химической стойкостью при воздействии масел, растворов солей и кислот, суровых климатических и атмосферных условий (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Усредненные показатели коррозионной стойкости ПСБ

| Среда | Коэффициент химической стойкости |
|--|----------------------------------|
| Атмосферные условия | 0,6-0,7 |
| Вода | 0,6-0,65 |
| Растворы кислот 10%-ной концентрации: | |
| серная | 0,3-0,4 |
| соляная | 0,5 |
| азотная | 0,5 |
| фосфорная | 0,7 |
| уксусная дедевая | 0,5-0,6 |
| Растворы солей 10%-ной концентрации: | |
| сульфат натрия | 0,7 |
| хлорид натрия | 0,7 |
| фторид натрия | 0,9 |
| Магнезиально-хлоридно-сульфатная среда грунтовых вод Прикаспийской низменности | 0,6-0,7 |
| Машинное масло | 0,9 |

Одним из недостатков бетона на основе серы является его низкая термостойкость и горючесть. Серный бетон плавится при температуре 120°C и при пожаре горит с выделением двуокиси серы. Снижение горючести серного бетона достигается введением антипиренов, позволяющих получать композиции, имеющие тенденцию к самозатуханию или нанесением огнезащитных покрытий.

Использование бетона с применением серы в случае пожара не таит в себе значительной опасности, т.к. ее объем в бетоне относительно невелик и при нагревании большая часть тепла поглощается заполнителем. При возгорании серного бетона пламя с его поверхности легко сбивается струей воздуха или воды, а образующаяся при горении окись серы имеет резкий запах, что позволяет своевременно обнаружить очаг пожара.

При циклическом замораживании и оттаивании первостепенное значение приобретает термическая совместимость серы и наполнителя. На серном вяжущем при использовании тех же заполнителей, что и для цементного бетона, могут быть получены бетоны более высокой прочности.

Из других характеристик серного бетона следует отметить низкое водопоглощение (0,1-0,15%), пониженный коэффициент теплопроводности, пониженную электропроводность. Для повышения ударной прочности, прочности на растяжение и изгиб в серный бетон можно вводить обычное стекловолокно, в то время как в цементных бетонах оно подвергается коррозии в результате воздействия щелочной среды цементного камня.

Серные бетоны можно армировать стальной арматурой, причем прочность сцепления арматуры с бетоном не ниже прочности сцепления ее с цементными бетонами. Стойкость арматуры в серном бетоне обеспечивается его плотностью и защитным действием пленки сульфидных соединений, образующейся в зоне контакта арматуры с бетоном.

Стеновые конструкции из легких серных бетонов обладают стабильными теплотехническими показателями. Внедрение таких конструкций во многих регионах Казахстана, для которых легкие заполнители не являются дефицитными, позволит комплексно решить проблемы малоэтажного строительства.

1.3. Опыт использования полимерсерных бетонов в строительной индустрии

Широкое применение и внедрение в практику промышленности строительных материалов и изделий полимерсерные бетоны получили за рубежом. На международном масштабе проведены следующие симпозиумы, конгрессы и конференции, посвященные этой проблеме: VI Международный конгресс по химии цемента (1974 г., г. Москва), VIII Международный конгресс по сборно-

41330 (7)

му железобетону (1974 г., Италия, г. Стреза), I Международный конгресс по полимербетонам (1975 г., Англия, г. Лондон), симпозиум «Новые пути применения серы» (1976 г., Испания, г. Мадрид), симпозиум Американского химического общества «Использование серы» (1977 г., США, г. Новый Орлеан), Международные конгрессы в Канаде (1978 г., г. Оттава и 1981 г., г. Калгари), 1-й Всесоюзной конференции «Применение серы и серосодержащих отходов в строительной индустрии» (1990 г., Украина, г. Львов), 1-я и 2-я Международные научно-технические конференции «Новые материалы для ремонтно-восстановительных работ и реставрации памятников архитектуры» (1991 г. Узбекистан, г. Джизак и 1992 г., г. Самарканд).

На проходившем в июне 1998 г. на принадлежащих Норвегии Лофотенских островах международном семинаре, посвященном проблемам развития бетона в XXI веке, были выдвинуты три основных направления технологии бетона в будущем, одним из которых является обеспеченность сохранения показателей в период эксплуатации /18/.

В мировой практике определяются три основных направления применения серы в строительстве: производстве полимерсерных бетонов различного назначения; при производстве сероасфальтовых бетонов для дорожного строительства; для пропитки цементных бетонов расплавленной серой.

Сера как связующее вещество известна давно. В чистом виде и в смеси с песком она применялась в XIX в. немецкими и французскими виноделами для моноличивания шарнирных навесов дверей подвальных помещений.

Так называемые «серные цементы» начали применяться еще в 20-30-е годы как замазки и мастики для заделки стыков, анкеровки и в других случаях. Составы их были включены в старое издание СНиПа по защите от коррозии.

Первый патент, в котором указана возможность применения серных растворов для заливки фундаментных болтов /19/, был получен А.Х. Райтом. В России же серные мастики и растворы использовались в прошлом веке для заливки швов каменных кладок и особенно эффективно для заделки металлических стоек перил лестничных маршей и металлических связей каменных конструкций взамен их закрепления расплавленным свинцом. Однако применение полимерсерных бетонов в строительстве не получило дальнейшего развития из-за дефицитности и дороговизны серы.

Благоприятные технологические свойства расплава серы, её гидрофобность, высокая степень адгезии к бетону, способность твердеть при отрицательных температурах послужили основанием для разработки эффективных композиционных составов для моноличивания и герметизации бетонных и железобетонных конструкций и сооружений /20, 21/.

Первые сведения о применении серы на новом этапе исследований появились в 60-х годах. Так, в 1965 г. состав, содержащий, масс. ч. серы — 100,

талька - 10, стекловолокна - 3, дициклопентадиена - 3, был применен для поверхностного моноличивания шлакоблоков одноэтажного экспериментального здания методом напыления с обеих сторон. Установлено, что бетонные блоки разрушаются раньше, чем слой покрытия. Замена обычных строительных растворов серными мастиками сокращает время строительства зданий в 8 и более раз /22/.

В 1965-1966 г. Калгарийском университете S.G. Hutten, В.Е. Loov показали возможность изготовления и провели предварительные испытания армированных балок из серного бетона, который изготавливался в барабанном месителе с наружной теплоизоляцией. Это было вызвано тем, что процесс кристаллизации серы в массе бетона сопровождается высокими температурными напряжениями, которые при определенных условиях приводят к образованию трещин. Для устранения этого недостатка применяются также различные технологические приёмы, как на стадии разработки составов, так и на стадии формирования изделий и их охлаждения.

Укладка серобетона производилась последовательно. Сцепление между слоями было хорошее, однако, при укладке и остывании последнего слоя наблюдались трещины в верхней зоне бетона балок, в результате того, что затвердевший первый слой препятствовал температурным деформациям при остывании бетона верхнего слоя. Было рекомендовано укладку вести не полойно, а вертикальными секциями /23/.

В 1967 г. Dale I.M., Ludwig A.C. установили, что вид заполнителя, его гранулометрический и минералогический состав в определённой мере влияют на свойства бетонов. Наиболее широко используют обычные кварцевые пески, гравий, щебень. С увеличением прочности заполнителя увеличивается и прочность бетона. Так, с применением базальтового щебня по сравнению с гравием прочность бетона увеличилась с 35,1 МПа до 46,9 МПа. В то же время показано, что сера не реагирует с такими заполнителями как гранитный и базальтовый щебень, а также гравий /24, 25/.

В 1969-1970 гг. описаны результаты работ по применению серы в строительной практике Гватемалы для повышения водонепроницаемости бетонных и железобетонных резервуаров и труб путем их пропитки расплавом; изготовления композиций на основе асбеста в виде труб для стока агрессивных вод, а также футеровки металлических и бетонных труб; в качестве связующего для кладки бетонных блоков. Проведенные работы показали целесообразность и экономическую эффективность использования серы в виде концентратов местных неиспользуемых серных руд /26/.

В 1971-1973 гг. группой жилищного строительства при университете Мак Гилл (Монреаль, Канада) изготавливались блоки из серного бетона для мос-

товых, где песок в обычной бетономешалке разогревался пламенем газовой горелки с добавлением серы.

Наиболее эффективные покрытия разработаны Юго-Западным исследовательским институтом (г. Сан-Антонио, штат Техас) по заказу Управления горнорудной промышленностью США для отделки стен шахт /27/.

Имеется опыт применения серного бетона для изготовления пустотных блоков для стен одноэтажного здания размером 20х30 см и массой до 8 кг, впервые построенного при университете Мак Гила в 1972 г. под руководством колумбийского инженера-эксперта пр.: ООИ М.Альваро Ортеги /28, 29/.

В этом же году из блоков было построено первое здание в Монреале (Канада), а из монолитного серного бетона – в Касселе (ФРГ).

По этому поводу в журнале «Техника – молодежи» (№ 7, 1974 г.) была опубликована заметка «Кирпичи из серы», в которой сообщалось о составе необычного блока (70% песка и 30% серы), не уступающего цементному по прочности и стоимости, рекомендуемого также для сооружения гаражей, складов и др.

В статье R.E. Loov и др., опубликованной в 1974 г., приводится состав серного бетона, %: сера – 25, песок – 25, крупный заполнитель – 47 и вовлеченный воздух – 1. Прочность такого бетона составила 42...49 МПа. Авторами показаны достоинства и недостатки серного бетона, и экономические перспективы его производства в Канаде, в частности высокий коэффициент линейного температурного расширения /30/.

С таким же расходом серы (25%) предложен состав бетона, армированного стекло- и асбестоволокном. Такое дисперсное армирование позволяет избежать отрицательного влияния неравномерности температурных деформаций при охлаждении на прочность бетона в образцах больших размеров. Кроме того, возможность армирования бетона нещелочестойкими материалами (стекловолокну и др.) является существенным преимуществом серных композиционных материалов (СКМ) по сравнению с цементными бетонами /31, 32/.

На основе серы разработан и производится с 1974 г. фирмой «Chevron Research Co» пористый теплоизоляционный материал – пеносера. Для получения пено-серы приготавливается смесь, содержащая 80% серы, 10% талька, 10% пенообразующих добавок /33/. Пеносера применяется в качестве теплоизоляционного слоя для дорожных покрытий, для теплоизоляции фундаментов зданий, резервуаров и хранилищ для воды. Позднее фирмой «Chevron» разработано серийное оборудование для изготовления и укладки пеносеры при температуре до 145°C /25/.

В США Тускулусской металлургической исследовательской лабораторией разработана технология изготовления легковесной стеновой штукатурки.

представляющей пористую массу, спрессованную сверху и снизу картоном. Состав смеси, %: сера – 200, пентасульфид фосфора – 6, стирол – 6, тальк – 15, гипс – 5,5. Гипс может быть заменён фосфорной кислотой и отходами гипсового производства /33/.

В 1975 г. в Венском техническом университете R. Greger, A. Hackl начали исследования по серному бетону, результаты которых были изложены в докладе «Новый подход к серному бетону» на международном симпозиуме (1977 г.) в Новом Орлеане. Изучались влияние на физико-механические свойства серного бетона вида, формы и гранулометрического состава заполнителей, а также свойства бетона, модифицированного стиролом и дициклопентадиеном. Установлено, что модифицированный бетон имеет значительно лучшие показатели, чем немодифицированный. Прочность бетона при изгибе возросла по мере увеличения количества дициклопентадиена и при 10% достигла 50% от предела прочности при сжатии (около 20 МПа).

На основе серы разработан и успешно применяется с 1975 г. в практике США ряд строительных композиционных материалов, обладающих различными физико-механическими и теплофизическими свойствами. Эти материалы содержат различные мелкодисперсные наполнители, пластификаторы, стабилизаторы. Содержание серы, как правило, высокое – 40...60%. Поскольку они чаще всего используются в качестве защитных покрытий, такие материалы обладают высокой эластичностью, адгезией к поверхности несущих структур, ударопрочные, износ- и коррозийно-стойкие /25, 33/.

В 1975 г. были начаты исследования по использованию серы в строительстве во Франции (в центре исследований и изысканий в промышленности сборного бетона и в центре исследований и разработки гидравлических растворов), а также одновременно и в Японии, бывшем ФРГ, Саудовской Аравии, Австрии, Болгарии, Польше и других странах /26, 34, 35/.

В настоящее время в США и Канаде ряд составов серных бетонов доведён до промышленного производства. Два из них используются на основе патентов, владельцами которых являются фирмы в г. Калгари, третий состав разработан Управлением горнорудной промышленности США. Фирма «Sulphur Innovations Ltd» г. Калгари с 1975 г. использует состав устойчивого серного бетона, разработанного специалистами Национального научно-исследовательского центра, производимого под названием «Sulfurcrete» с прочностью 28...70 МПа. В настоящее время этот состав широко применяется фирмами Канады и используется как для производства сборных изделий, так и монолитного строительства: для изготовления фундаментов под дорожные знаки, при отливке разделительных полос на автострадах, при изготовлении гродерных плит, шпал, бордюров, опор для трубопроводов, пригрузоч-

ных блоков при кладке трубопроводов через реки и болота, а также при ремонте дорожных покрытий /36/.

Сотрудниками исследовательской лаборатории экспериментального строительства Высшей научной школы в г. Кассиле (ФРГ) в 1975 г. сооружено первое здание из монолитного неармированного серного бетона, а в 1976 г. второе здание из сборных плитообразных элементов, армированных стекловолокном, изготовленных методом теркретирования и литья. Опыт строительства зданий показал, что для изготовления серного бетона затрачивается всего 3...9% энергии, необходимой для производства такого же количества портландцементного.

Американскими учеными рекомендовано применение серного бетона при производстве канализационных труб и устройстве полов на химических заводах /37/.

Фирма «Chevron» (США) в сотрудничестве с Канадским институтом исследований серы провела широкую исследовательскую работу, в результате которой разработано целое семейство серных композиций, названных «Chevron SUCOAT» и предназначенных в качестве защитных покрытий земляных сооружений (водоёмов, ирригационных каналов, откосов дамб, укреплений склонов с целью борьбы с эрозией почв, хранилищ для нефтяных продуктов и др.) и защитных покрытий по бетону (стенок резервуаров, труб, лотков и др.) /38, 39/.

Метод напыления использовала и Канадская фирма «Attention and Partners LTD» (г. Торонто, провинция Онтарио) совместно с университетом провинции Альберта (г. Эдмонтон), которые провели исследования и внедрили в практику строительства способы стабилизации и укрепления трещиноватых скальных пород серными песчанными бетонами. Для нанесения серных покрытий разработана передвижная установка с резервуаром ёмкостью 1900 л, нагревательным устройством с масляным теплоносителем и устройством для нанесения расплавленной композиции на конструкции при 121...149°C и давлении 1,4-7 атм. Производительность установки – 91 кг/мин /25, 31/.

Фирма «Sulphur Innovations LTD» разработала состав первого в мире промышленного серного бетона под названием «Sulfurcrete», содержащий запатентованную модифицирующую добавку /40, 41/. В проспекте фирмы указывается, что для приготовления серного бетона применимы все заполнители, даже не пригодные для цементных бетонов, но без глинистых примесей или содержащие обожжённую глину. После 3-х лет испытания образцов в 4% водном растворе NaCl (морской воде) и 10% растворе Na₂SO₄ не было отмечено признаков их разрушения. Образцы из этого состава не были подвержены коррозии после 8 месяцев нахождения в горячем насыщенном растворе Na₂SO₄, содержащим еще и MgCl₂ на заводе по производству соды. Полнота

серного бетона на заводе по производству сульфата аммония подвергался воздействию горячего раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с 1978 г. и более 5 лет эксплуатировался без видимых разрушений.

В 1976-1977 гг. Ортега М.А. продемонстрировал возможность использования серы в Сизуловской Аравии (г. Дубан), где позже в университете нефти в Тегеране (г. Дархан) была разработана технология изготовления трехслойных блоков из серного бетона на основе песка, серы и мергеля, используемого в качестве внешних слоев, а внутренний из пенопласта. Практическое применение нашли эти блоки в 1978 г. при строительстве одноэтажных зданий и устройства полов /29, 31/.

В 1978 г. результатами исследований температурных измерений Минке Г. установлено, что необработанная поверхность серного бетона интенсивнее отражает солнечные лучи, чем поверхность, покрытая белой или алюминиевой краской /35/.

Специальный состав серного бетона на основе модифицированной серы, известнякового или кварцевого заполнителя, отличающийся высокой коррозионной стойкостью и долговечностью, разработан в 1979 г. в Канаде. Применение дициклопентадиена в количестве 5% повысило морозостойкость и значительно снизило водопоглощение бетона. Подобраны оптимальные составы бетона на кварцевом заполнителе (77% заполнителя, прочность на сжатие 40 МПа) и на известняковом заполнителе (76% заполнителя, прочность на сжатие 60 МПа). При испытаниях оба состава сохранили прочность и химическую стойкость после пребывания в течение 1 года в воде, H_2SO_4 с концентрацией 1,8...17%, в 5%-ных растворах CaCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 . После 300 циклов испытаний на морозостойкость образцы не имели трещин и потерь в массе. Ванна из серного бетона на кварцевом заполнителе после 18 мес. циркуляции 8,8% H_2SO_4 не имела признаков разрушения /42/.

В этом же году А.Н. Wroot показал, что одним из основных компонентов бетона является серный полимер, получаемый при взаимодействии серы с полиолефинами, который обеспечивает высокую морозо-, термо- и химическую стойкость. Установлено, что при воздействии на бетон в течение 3-х лет морской с концентрацией солей 4...10%, раствора Na_2SO_4 и насыщенной известковой воды коррозия не наблюдалась. Серный бетон на кислых заполнителях не корродировал даже при действии 50% H_2SO_4 . Повышенная плотность бетона обеспечивает надежную защиту арматуры от коррозии /43/.

Из серного бетона методом виброуплотнения с 1979 г. изготавливают дорожные блоки, дорожные плиты, кислотостойкие блоки, канализационные трубы, черепицу, шифер. Как показывает опыт, для приготовления серного бетона может быть использовано технологическое оборудование, применяемое при изготовлении дорожного асфальта, после некоторой модернизации.

Транспортировка серного бетона производится в утепленных автобетоносмесителях, в барабане которых устанавливаются пропановые горелки для постоянного подогрева смеси /44/.

Наибольшее распространение «Sulfurcrete» получил при устройстве полов на химических предприятиях, особенно там, где возможны проливы кислот и обычные бетонные полы быстро разрушаются. На предприятиях фирмы «Cominco LTD» в г. Трейлер (провинция Британская Колумбия, Канада) постепенно были заменены все полы в цехах заводов электролиза цинка и рафинирования свинца. Там же была опробована технология изготовления серного бетона, состава, разработанного Канадским институтом исследований серы и университетом в г. Калгари под названием «Sidicrete», на который в 1980 г. получена лицензия. Серный бетон был применен при ремонте полов, стен и опор из цементного бетона в цехе электролиза меди завода фирмы «AMAX Nickel» и при восстановлении основания ванны для электролиза цеха площадью 2000 м².

В 1980 г. R. Daganі отметил высокую коррозионную стойкость серных бетонов, модифицированных дициклопنديеном, дипентеном, олигомерами ненасыщенных углеводородов в количестве 5% по массе от серы, которые вводятся в расплав при 130°C и перемешивают в течение нескольких часов. Состав бетона: 15...25% серы, 75...85% заполнителей. В качестве примера высокой коррозионной стойкости такого бетона приведены резервуар, в котором в течение 16 мес. хранили кислоту, растворяющую нержавеющую сталь в течение 20 мин. и плита, уложенная на дно электролизной ванны с 18% H₂SO₄, которая за 2 года не получила никаких признаков разрушения, в то время как обычный бетон за этот период разрушился полностью /45/.

Исследования серных бетонов, начатые в Швеции в 1980 г., позволили получить составы бетонов с прочностью на сжатие 36,2 МПа, армированных стекловолокном с расходом серы 20%. Для снижения возгораемости такого бетона проводятся специальные исследования /46/.

Результаты использования модификаторов (5% олигомера циклопنديена) для снижения внутренних напряжений в серных бетонах и повышения прочности его были представлены сотрудниками Университета штата Айова (США) D.V.Lee, F.W.Klaiber на международной конференции (1981 г.) в г. Калгари (Канада). Они отметили, что модифицирование серного бетона (состав: сера – 21%, песок – 26%, щебень – 53%) значительно повышает прочность при изгибе по сравнению с немодифицированным серным и цементным бетонами /31/.

В 1981 г. в университете (г. Сиэтл, штат Вашингтон, США) разработана технология изготовления блоков из серного бетона, включающего глину. По

ду, порошкообразную серу и крупнозернистый песок способом холодного прессования с последующей термической обработкой /47, 48/.

В этом же году в городе Калгари (Канада) было начато строительство завода по производству зерного бетона (введен в эксплуатацию в 1982 г. компания «N P Sulphur concrete»), использующего реконструированную установку производительностью 75 т/ч по производству асфальтобетона /31, 48/.

Т.А. Sullivan и др. исследовали 56 составов бетона и пришли к выводу, что оптимальное содержание серы в бетоне составляет 20...38%, в зависимости от типа заполнителей, вида и количества модификаторов /49/.

Интересен опыт применения карбонатных заполнителей и зол ТЭЦ. В частности, в работах J.L.K. Ho, R.T. Woodhams приведен следующий состав серного бетона, % : 25 золы-уноса, 55 известкового песка, 20 известкового щебня, 23 серы от массы заполнителей и 2 стабилизирующих и пластифицирующих добавок /31, 50/.

В США предложен композиционный материал на основе смеси серы и золы-уноса, названный серным золобетоном, который рекомендован для устройства оснований дорог. Установлено, что прочность такого материала может варьироваться в широких пределах в зависимости от соотношения компонентов. Прочность на сжатие оптимального состава, включающего 70% золы, 27% серы, 3% дициклопентадиена составила 82 МПа /51/.

В результате исследований, проведенных в Саудовской Аравии, разработаны составы серно-песчаных бетонов на основе местных заполнителей: кварцевом песке с крупностью частиц 2 мм и известняковой пыли. Оптимальная прочность и плотность бетона достигается при содержании 37% серы. Введение 4% пыли снижает содержание серы до 30%, а 20% пыли снижает содержание серы до 20% при повышении прочности на 20%. Оптимальный состав содержал 25% серы и 10% пыли. Состав без пыли с содержанием 35% серы при нагреве до 80°C снизил прочность на 18%, а с содержанием 25% серы и 8% пыли – на 5% /52/.

В работе /53/ описан опыт укладки покрытия пола из серного бетона общей площадью 2694 м² в помещении электролиза меди состава: сера – 14% ; зола-унос – 10% ; заполнитель фракции до 10 мм – 38% ; песок – 38%. Заполнители, разогретые в сушильном барабане до 204°C, смешивались с серой в бетоносмесителе с утепленным кожухом и подведенными пропановыми горелками. Смесь при температуре 138...143°C укладывалась участками длиной до 17 м, при этом усадочных температурных трещин в покрытии не наблюдалось.

За последние годы производством серного бетона и изделий на его основе интересовались фирмы Австрии «OMV» и «Weinerber – der Baustoff-industrie», которые разработали технологию бетона «Sulkret» на основе есте-

ственных заполнителей и модифицированной серы. Бетон предназначен для производства коллекторов для сточных вод, покрытий полов промышленных зданий /17/.

В Англии разработан состав бетона «Themosulf», который обладает повышенной коррозионной стойкостью, негорючий, имеет хорошее сцепление затвердевшим цементным бетоном, что особенно важно при ремонтно-восстановительных работах /54/.

Канадский вариант модифицированного серного бетона был испытан на 40 промпредприятиях и 50-ти конструкциях, эксплуатируемых в коррозионно-опасных условиях (полы, основания, кислотные отстойники и др.). После 4-х лет эксплуатации серный бетон по сравнению с цементным повреждением не имел и не снизил прочности /55/.

Описан опыт использования серного бетона для восстановления бетонных конструкций электрометаллургических печей. Разрушенный портландцементный бетон был покрыт слоем серного бетона, что повысило срок эксплуатации на несколько лет /56/.

Среди распространенных видов изделий и конструкций из серных бетонов можно назвать пригрузы труб, которые используются во время прокладки нефтегазопроводов при пересечении рек и болот. Такие пригрузы применяют в Канаде и других странах. Например, Канадская фирма «Sulcon Concrete LTD» изготавливает пригрузы с наружным диаметром 1830, длиной 1850 мм и массой 6250 кг, которые используются для укладки трубопроводов при пересечении рек. Пригрузы для укладки трубопроводов при пересечении болот длиной 1725 мм и массой 5150 кг имеют другое конструктивное решение, облегчающее их укладку в болотистой местности.

Фирмы «Шеврон Рисерч Ко» и «Шеврон Кемикел» разработали способ нанесения облицовок на грунтовые стенки земляных ирригационных каналов. Покрытие способом торкретирования наносится слоями толщиной 5...6 мм. В зависимости от вида и степени уплотнения грунта общая толщина защитного покрытия 20...40 мм.

Для нанесения таких защитных облицовок разработано специальное передвижное оборудование, приспособленное для работы в полевых условиях. По сравнению с бетонными облицовками защитные торкретированные покрытия из серных мелкозернистых бетонов уменьшают фильтрацию воды и значительно сокращают сроки строительства.

При добавлении цветных минеральных красителей можно получать серное вяжущее с широкой цветовой гаммой /57/.

В /58/ описано применение серного полимерного цемента (SPC) для герметизации остеклованных отходов с низким уровнем радиоактивности. SPC изготавливали с применением термопластичной серы, плавящейся при 140°C.

SPC играет существенную роль при долговременном хранении стекла. Исследованы характеристики чистого SPC, композита, состоящего из SPC и стекла, а также процесс взаимодействия SPC со стеклом. Проанализирован состав чистого SPC, переходные и стабилизированные фазы и роль полимера. Изучены механическая прочность, влияние радиоактивности и устойчивость в воде. Обсуждены химические и адгезионные характеристики контактной зоны композита стекло – SPC, а также роль SPC и стеклянных отходов в процессе миграции ионов в водную среду.

Обладая целым рядом положительных свойств, строительные материалы и изделия на основе серы и серосодержащих отходах могут в ближайшие годы получить широкое практическое применение, а учет их особенностей позволит установить наиболее рациональные области их использования в строительстве Казахстана. В табл. 1.4 показаны основные направления применения серы в сфере строительства, а также производства строительных материалов и изделий.

Таблица 1.4

Области применения серных защитных покрытий, мастик и бетонов

| Защитные покрытия | Мастики и песчаные бетоны |
|---|-------------------------------|
| Обделка тоннелей | Плотины |
| Подземные хранилища | Тоннели |
| Крепления стен котлованов, шахт | Шахты |
| Заделка швов в плотинах | Фундаменты |
| Стенки и откосы плотин | Крепления болтов в основаниях |
| Укрепление откосов дорожных выемок | Анкерные крепления |
| Облицовка откосов и дна котлованов | Половые, тротуарные плиты |
| Стабилизация пустой горной породы | Торцовые шашки |
| Покрытия резервуаров и фундаментов | Черепица |
| Дорожные теплоизоляционные слои из пеносеры | Облицовочные плиты |
| Футеровочные блоки | Трубы, кольца |
| | Лотки, сваи |

Таким образом, одним из основных направлений применения в строительной индустрии является производство полимерсерных бетонов /59-61/. Изготовление полимерсерных бетонов осуществляется по технологии, отличающейся от технологии изготовления портландцементных прежде всего

тем, что не используется вода, исключается процесс пропарки, а следовательно, необходимость использования пропарочных камер, освобождаются заводские площади и уменьшается численность обслуживающего персонала, снижаются затраты на перемещение металлоформ и изделий кранами. Кроме того, набор прочности бетонов связан только со временем охлаждения смеси, что определяет высокую оборачиваемость оснастки и позволяет загружать изделия полезной нагрузкой практически сразу после их изготовления и остывания /14/.

Таким образом, полимерсерный бетон благодаря своим специфическим свойствам и высокой коррозионной стойкости может широко использоваться в тех случаях, когда применение обычного портландцементного бетона требует специальных защитных мер. Это прежде всего в коррозионно-стойких изделиях и конструкциях, применяемых при строительстве предприятий химической промышленности, сельском, дорожном, мостовом и гидротехническом строительстве, при ремонтно-восстановительных работах.

В НИИЖБе, Львовском филиале НИИСМИ, Львовском политехническом институте /62/ проведены работы по подбору оптимальных составов технологии изготовления и исследованию физико-механических свойств полимерсерных бетонов. Составы полимерсерных бетонов включают, мас. %: гранитный щебень – 30...42, кварцевый песок – 18...20, кварцевая или андезитовая мука – 30...9, тальк – 3, сера – 20...24, пластификатор – 2. В результате получены бетоны с прочностью, МПа: при сжатии 50...60, при изгибе 10...12; с модулем упругости при сжатии 35...45·10⁴ МПа, коэффициентом Пуассона 0,2...0,25, морозостойкостью – не ниже 500 циклов, с высокой трещиностойкостью /63/ и коэффициентом химической стойкости в растворах неорганических кислот 0,8...0,85.

При комплексном изучении физико-механических, теплотехнических свойств и химической стойкости, разработаны оптимальные составы легких серных бетонов с плотностью 1450, 1600 и 1900 кг/м³ для устройства полов и фундаментов производственных сельскохозяйственных зданий /64/. Модификация этих бетонов целлофотом и гексахлорпаракилолом позволила получить конгломерат с коэффициентом стойкости в воде 0,66...0,67, в 10% растворе серной кислоты 0,68...0,69 при прочности на сжатие 26...55, изгибе 6,8...8,2 МПа.

В Великобритании получен коррозионно-стойкий бетон, для приготовления которого в качестве связующего использовалось модифицированное

соединение серы «Thermosulf». При твердении такого бетона в течение 1 ч его прочность на сжатие достигает 50 МПа, водопоглощение составляет 0,2%, что обеспечивает стойкость к воздействию серной, хлористоводородной и фосфорной кислот /65/.

Исследователями США обобщены результаты по кислотостойкости бетона следующего состава, мас. %: модифицированная сера – 13...16, зола-унос – 9...11, песок – 38...42, крупный заполнитель – 33...37; пористость бетона 4...6%, прочность на сжатие – 35...70 МПа, модуль упругости – 20000 МПа, водопоглощение – 0,02% /66/.

Испытания серного бетона /67/ на водонепроницаемость при гидростатическом давлении 0,1 МПа показали, что за 7 суток глубина проникновения воды в бетон составляла 10 мм.

По сравнению с цементным бетоном, серный характеризуется большой морозостойкостью и высокой стойкостью к маслу, глюкозе, Al_2O_3 . Однако, 5% раствор NaOH вызывает сильную его коррозию /68, 69/.

Выявлены и другие среды, а также факторы, снижающие долговечность серных бетонов. Это ароматические соединения, некоторые органические растворители /70/, ультрафиолетовое излучение, воздействие тионовых бактерий /71/. В меньшей степени на стойкость серных бетонов влияет коррозия стальной арматуры /72/.

Исследования деформативных свойств серных бетонов, приготовленных на речном гравии, содержащем значительное количество глины, а также на чистом природном известняковом щебне с искусственно введенными примесями бентонитовой глины показали, что наличие набухающей глины при влажных условиях вызывает растрескивание бетона и другие деструктивные явления /73/.

Образцы серного бетона на речном гравии, не содержащие модифицирующих добавок, при выдерживании в нормальных условиях разрушались на седьмые сутки, а в обычной и морской воде – через трое суток. Введение модификатора на основе тяжелых углеводов полностью ликвидировало трещинообразование в результате повышения пластичности бетона.

Исследования, проведенные в НИИЖБе, Львовском филиале НИИСМИ, Львовском политехническом институте, опытно-промышленное внедрение результатов исследований Львовским инженерным центром «Строитель» позволили определить основную номенклатуру и область применения изделий и конструкций из полимерсерных бетонов: фундаментные

блоки, сваи, лотки, обделка тоннелей, плиты для полов и облицовки зданий и сооружений, трубы, бордюры, блоки сенажных башен, емкости и другие /74/.

Полимерсерный бетон в строительстве может быть использован при изготовлении не только сборных, но и монолитных конструкций.

Современное состояние применения серного бетона с целью повышения качества, внешнего вида и долговечности зданий, сооружений и машиностроительного оборудования рассмотрено в Вильнюсе в 1989 г. на Всесоюзной конференции /10/.

Японскими исследователями рекомендуется использование серного бетона в гидротехническом и подземном строительстве, например, при сооружении плотин и тоннелей /75/.

Изготовленные на Городокском заводе «Полиэфир» (Львовская область) плиты размером 500x500x50 см из серного бетона и использование их при устройстве полов на Одесском линолеумном заводе «Большевик», заводе суперфосфатных удобрений и ряде объектов РПО «Сельхозхимия» (Городокский район Львовской области) показали целесообразность применения такого бетона в изделиях, подвергающихся воздействию агрессивных сред и природных условий.

Серный бетон «Sulfurcrete», разработанный в Канаде, широко используется для разметки разделительных полос на скоростных дорогах, изготовления фундаментов, пригрузов для трубопроводов /76/.

Одним из недостатков бетона на основе серы является его низкая огнестойкость. Снижение горючести бетона по данным /77/ достигается введением в расплав антипиренов – гексабромбутена, полифторсодержащих фосфидов и фосфатов, пятихлористого фосфора и др. При наличии фосфора в нем при термическом разложении выделяется метафосфорная кислота, которая склонна полимеризоваться, образуя на поверхности полимерные соединения, затрудняющие диффузию горячих газов к поверхности материала.

Эффективность введения антипиренов обуславливает также и модификацию серных бетонов. Так, в НИИЖБе получен огнестойкий, высокопрочный ($R_b = 65 \dots 75$; $R_{btb} = 10 \dots 18$ МПа), диэлектрический серный бетон при введении до 0.5% от массы смеси хлорпарафина ХП-1100 /78/.

Такой же эффект достигается использованием электротермофосфорного шлака, применяемого в качестве наполнителя и заполнителей серного бетона с $R_b = 59 \dots 74$; $R_{btb} = 14 \dots 16$ МПа /79/.

В настоящее время ведутся исследования, направленные на повышение экономической эффективности получения полимерсерных бетонов путем замены технической серы отходами ее добычи и переработки /80/. Содержание свободной серы в таких отходах колеблется от 25 до 75% /81-83/.

Кроме того, в /84/ предлагается состав для серных бетонов, включающий отход производства серной кислоты на основе элементарной серы, песок, органический отход полистирола и дополнительно шламовый осадок водоосветлителей на основе карбонатов при следующем соотношении компонентов, мас. %: отход производства серной кислоты (на сухое вещество) 56...66, песок – 9...21, шламовый осадок (на сухое вещество) 10...30.

Также для приготовления серных бетонов исследована пригодность серы – побочного продукта очистки коксовых газов – при изготовлении дорожного бетона, фундаментных блоков, лотков оросительных каналов, сенажных башен и др. /85/.

К настоящему времени серные бетоны еще не достаточно изучены и не полностью раскрыты потенциальные возможности, однако, вышеприведенный краткий обзор показывает широкие возможности использования этих новых и прогрессивных материалов.

1.4. Сера, серосодержащие отходы и добавки

Сера. Общее содержание серы в земной коре сравнительно небольшое (около 0,03%), однако как элемент – анионообразователь она занимает второе место после кислорода, связывая в виде сульфидов всю массу халькофильных элементов, составляющих 0,013...0,07% земной коры, и некоторую часть железа в виде пирротина или пирита.

Характерной геохимической особенностью серы является то, что в земной коре она содержится главным образом в концентрированном виде. На долю самородной серы, т.е. встречающейся в виде вкраплений в известняке, мергели и других минералов, приходится сравнительно небольшая часть из общего содержания ее в земной коре. Основное ее количество находится в природе в виде соединений сульфидного и сульфатного типов, а также в различном виде в каменном угле, нефти, природном газе, битуминозных песчаниках /86-88/.

Так, например, на Запорожском коксохимическом заводе сера является побочным продуктом при очистке коксовых газов, что создает условие для организации в этом регионе производства полимерсерного бетона. /89/. Поэтому в Днепрпетровском инженерно-строительном институте проводятся

исследования промышленных отходов Запорожской области для получения высокопрочных композиций.

Нефть занимает большое место в топливно-энергетическом балансе республики. Большая часть запасов нефти в нашей республике является сернистой и высокосернистой, содержание серы в ней колеблется от 0,02 до 7%. Наличие серосодержащих примесей в топливе (бензине, дизельном топливе и др.) приводит к коррозии моторов, снижению их мощности и наносит большой вред окружающей среде, что обуславливает перспективность научных исследований, направленных на применение извлеченной из нефти серы для разработки и внедрения полимерсерных бетонов в строительстве.

Среди различных видов сырья для производства элементарной серы сероводородсодержащие газы в настоящее время занимают второе место после самородных серных руд. Доля серы, производимой из этих газов, непрерывно возрастает /90/. В последние годы особое значение приобрели улавливание и утилизация серосодержащих соединений, присутствующих в различных промышленных выбросах /91/. Они и являются основными загрязнениями атмосферы. В общем мировом производстве серы доля ее, извлекаемая при очистке указанных выбросов, а также из природных газов, нефти, углей, горючих сланцев (так называемая попутная сера), будет непрерывно увеличиваться.

Серу добывают более чем в 50-ти странах мира. В большинстве случаев ее производят в элементарном виде. Основными производителями серы в мире являются США, Канада, Польша, Мексика, Ирак, Франция и СНГ. На эти страны приходится около 70% мирового производства серы в капиталистических и развивающихся странах.

Все газы, содержащие сероводород можно разделить на природные, технологические и вентиляционные. С точки зрения выбора технологии очистки этих газов от сероводорода их удобно разделить на кислородсодержащие и бескислородные.

К группе кислородсодержащих относятся вентиляционные газы различных предприятий. Содержание сероводорода в этих газах непостоянно, как правило, невысоко и колеблется в широких пределах (0,03...2 г/м³). Это создает значительные трудности в очистке таких газов, которая осуществляется, главным образом, с целью обезвреживания выбросов и в дальнейшем, даже при росте их объема, а также совершенствовании технологии очистки, эту группу вряд ли можно рассматривать как значительный источник попутной серы.

Вторая группа бескислородных сероводородсодержащих газов представлена природными газами, газами нефтедобычи, нефтепереработки и газификации твердого и жидкого топлив и т.д. Среди них наибольшее практическое значение как сырье для производства серы имеют природные сероводородсодержащие газы.

За последнее время природные сероводородсодержащие газы становятся сырьем для производства попутной серы в Канаде, Франции, России. В нашей стране в последние годы нарастание производства газовой серы происходит за счет ввода в действие Атырауского нефтеперерабатывающего завода, а именно Тенгизского газоконденсатного завода.

Сера при температуре 15...20°C является твердым кристаллическим веществом с пределом прочности на сжатие 15...20 МПа. Твердость элементарной серы по шкале Мооса 1,5...2,5. Сера относится к хорошим изоляторам тепла, теплопроводность которой меняется от 0,276 до 0,155 Вт/(м°C) в интервале температур 12...96°C. Электрическое сопротивление серы 10^{16} ... 10^{17} Ом·см. Механические свойства серы существенно зависят от температурно-временной предыстории.

Твердую серу нельзя рассматривать как однородный материал и в большей степени следует считать композиционным материалом, в котором часть аллотропов выполняет роль наполнителя, а другая часть аллотропов – связующего.

Элементарная сера химически активна и взаимодействует почти со всеми элементами, за исключением азота, йода, золота, платины и инертных газов.

При комнатной температуре во влажном воздухе сера слабо окисляется с образованием следов SO_2 . В воде сера практически нерастворима.

При взаимодействии серы с металлами образуются сульфиды. При комнатной температуре сера соединяется со щелочными и щелочноземельными металлами.

С железом сера реагирует в присутствии влаги.

Сера взаимодействует с кислотами, не обладающими окислительными свойствами, растворяется в концентрированной H_2SO_4 . Разбавленная HNO_3 не реагирует с серой.

Мелкодисперсная сера взаимодействует со щелочами при комнатной температуре с образованием полисульфидов и тиосульфата.

Сера реагирует со многими органическими соединениями.

Серосодержащие отходы. Кроме технической серы, для производства серных бетонов используются так называемые серосодержащие отходы (ССО) различных производств. Использование ССО позволяет получить значительный экономический эффект [92].

Учитывая, что ССО, как правило, не используются, а вывозятся на свалки, изготовление серных бетонов на основе ССО способствует решению одной из важнейших задач современности – защиты окружающей среды от загрязнения промышленными отходами, т.е. улучшению экологической обстановки.

В больших количествах ССО имеются практически на всех предприятиях по добыче природной и попутной серы, а также в отраслях, использующих

серу в качестве исходного сырья для получения минеральных удобрений, слот и т.д.

В настоящее время наиболее распространенными являются следующие ССО:

- зола-отстой (отходы фильтров и отстойников, содержащих серу в количестве до 70%);
- хвосты плавок (отстой в плавителях после плавок, содержащие до 70% серы);
- хвосты флотации (отходы обогащения серных руд, содержащие до 70% серы).

Некондиционная сера, получаемая при подземной выплавке или другим способом, содержит посторонние примеси, количество которых превышает предельно допустимые значения по ГОСТу, также может быть использована для производства серных бетонов.

Оценку пригодности ССО для приготовления серных бетонов производят по следующим показателям: содержание серы, гранулометрический состав минеральной части, химический состав минеральной части.

В зависимости от гранулометрического состава минеральной части ССО подразделяют на мастичные, растворные, бетонные.

На предприятиях химической промышленности, которые выпускают различные виды удобрений или серную кислоту комовая сера проходит через плавитель, в котором предусмотрен отстойник. Каждый крупный завод такого профиля имеет 1000...3000 т серосодержащих отходов, которые, как правило, не используются.

Таким образом, серосодержащие отходы наряду с технической серой являются сырьевой базой для производства серного бетона. Несомненно, извлеченная сера будет оставаться главным источником мировых поставок серы.

Степень, до которой новые материалы на основе серы будут стимулировать спрос, может зависеть от места расположения источников и их доступности. В настоящее время в мире нет единой системы распределения серы, которая могла бы способствовать ее широкому использованию в производстве бетона или асфальта.

До разработки Тенгизского месторождения нефти, сера в Казахстан импортировалась из Туркмении Гаурдакского месторождения.

По данным РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Министерства энергетики, промышленности и торговли Республики Казахстан (письмо прилагается) для использования а разработке строительных композиций могут быть использованы отходы Николаевской обогатительной фабрики АО «Восточно-Казахстанский химический комбинат (ВКМХК) корпорации «Казахмыс». Характер

хвостохранилища Николаевской обогатительной фабрики: площадь – 42 га, объем – 7988,0 тыс. м³, 10351,0 тыс. т, объемный вес 2,9...3,0 т/м³, коэффициент крепости по Протодюкову – 8, минералого-петрографическая характеристика – алевриты, диабазы, туфы и др., химический состав, масс. %: Si 036; Ca 1,6; Zn 1,06; S 32,2; SiO₂ 13,4.

Кроме того, в забалансовых труднообогатимых рудах Текелийского месторождения ОАО «Казцинк» и отвалы № 7...11 забалансовых николаевских руд «Каззахмыс» также содержится элементарная сера. Характеристики отвалов: суммарный объем – 3390,95 тыс. м³, 10173,84 тыс. т, объемный вес 2,9...3,0 т/м³, коэффициент крепости по Протодюкову – 8, минералого-петрографическая характеристика – алевриты, диабазы, туфы и др., химический состав, масс. %: Cu 0,30...0,60; Pb 0,04...0,1; Zn 0,28...0,43; S 23,0.

Удовлетворение растущих потребностей химической и строительных отраслей народного хозяйства в элементарной сере требует укрепления известных и создания новых надежных сырьевых баз. В настоящее время в балансе серодобывающей промышленности самородная сера занимает первое место и в ближайшее десятилетие будет играть значительную роль. Поэтому весьма актуальными являются поиски серных месторождений в быстро развивающихся регионах республики Казахстан. Весьма важной является эта проблема для Южно-Казахстанского территориального промышленного комплекса по производству минеральных удобрений, включающего в себя Жамбылский и Шымкентский суперфосфатные заводы.

На возможную сероносность региона указывал А.С. Уклонский (1940 г.). Впервые сера обнаружена С.Н. Кагнером в 1951 г. Соображения о перспективах сероносности Чу-Сарысуьской депрессии высказал Горбачев М.Г. в 1968 г. Планомерное изучение сероносности района начато в 1969 г. сотрудниками Казахского института минерального сырья (Брюшков, 1969 г., Егошин В.Ф., 1970...1975 гг.), по рекомендациям которых в 1971 году ПГО «Южказгеология» были поставлены поисковые работы /93, 94/.

В результате поисков доказано наличие промышленных серных руд в пределах Чу-Сарысуьской депрессии. В 1971 г. с учетом рекомендаций Егошина В.Ф. были начаты поисковые работы на Улькун-Бурултауском массиве. Впервые доказано, что локализация самородной серы контролируется унаследованными тектоническими деформациями в связи с раннеальцинским орогенезом.

Современная структура Чу-Сарысуьской депрессии характеризуется глобальной тектоникой байкальско-каледонского фундамента. Факты, обосновывающие контроль серного оруднения унаследованными активизированными структурами в центральных частях депрессии, установлены при анализе палеорельефа домезозойской поверхности Таласской зоны поднятий. Находки

серы в нижневизейских сульфатно-карбонатных слоях по вертикали на отдельных структурах в этом районе колеблются от глубин 700 до 1500 м.

Анализ и обобщение геолого-геофизического, гидрохимического, геохимического, морфологического, а также фактического материала по сероносности Чу-Сарысуйской депрессии, составление карты прогноза позволили сформулировать геологические критерии и дать оценку перспектив сероносности отсываемого региона. В результате исследований сделаны выводы:

1. Образование промышленных серных залежей Чу-Сарысуйской депрессии происходило в результате инфильтрационно-метасоматических процессов преобразования сульфатно-карбонатных пород нижнего карбона, в которых карбонатный материал составляет не менее 50%.
2. Геологические блоки соразмерны (4x6 км), ортогональны. Главное направление разломных зон, контролирующих серное оруднение, северное-восточное и северо-западное.
3. Мощность зон серной минерализации пропорционально зависит от размаха тектонических движений в соответствующих структурах и составляет 5...7 м на 100 м вертикального смещения.

Отходы серного месторождения Яворовского ПО «Сера» образуются при добычи серы методом подземной выплавки, при котором расплавленная сера вместе с паром и частицами породы выходит из скважины и проходит отстойник, где твердые частицы осаждаются из расплава серы. Отстой периодически удаляется в виде гранулята и представляет собой гранулированное вещество серого цвета. Содержание серы 50%, муки – 24%, песка (фр. 0,14...0,315 мм) – 24%, песка (фр. 0,315...1,25 мм) – 2%.

Химический состав отходов: SiO_2 – 5,67; CaO – 81,96; MgO – 0,99; Fe_2O_3 – 1,32; Al_2O_3 – 1,27; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,37; MnO – 1,61; органические примеси – 6,0. Плотность – 2200 кг/м^3 , водопоглощение – 0,2%, потеря прочности в воде – 24%.

Отходы Воскресенского химического ПО образуются после слива отходов из плавителя серы при производстве серной кислоты и минеральных удобрений. Отходы представляют собой твердое вещество черного цвета, на изломе видны включения гравия или щебня. Содержание серы – 30%, муки – 12%, песка (фр. 0,14...5 мм) – 43%, щебня – 14%. Твердая минеральная часть представлена включениями гранитного щебня, кварцевого песка, найдено большое количество известняка, содержание угольной пыли до 6%.

Химический состав отходов: SiO_2 – 65,2; CaO – 14,0; MgO – 2,3; Fe_2O_3 – 1,3; Al_2O_3 – 2,3; TiO_2 – 0,13; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,1; органические примеси – 6,7.

Плотность – 2280 кг/м^3 , водопоглощение – 0,1%, потеря прочности в воде – 29%.

Отходы химкомбината (г. Чирчик) образуются при прохождении расплава серы через фильтры тонкой очистки. Представляют собой твердую композицию темно-серого или коричневого цвета. На изломе не видно каких-либо включений. Содержание серы - 71%, муки - 26%, песка (фр. 0,14...0,315 мм) - 3%.

Химический состав отходов: SiO_2 - 70; CaO - 0,24; MgO - 0,064; Fe_2O_3 - 0,76; Al_2O_3 - 19; TiO_2 - 0,053; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - 8,24; MnO - 0,2; органические примеси - 0,3.

Плотность - 1950 кг/м^3 , водопоглощение - 3,6%, потеря прочности в воде - 68%. Отдельные образцы просто развалились. Причиной является большое содержание в отходах глинистых примесей, которые при действии воды набухают и увеличиваются в объеме.

Отходы Чарджоуского суперфосфатного завода образуются, как на Воскресенском химкомбинате, после слива отстоя из плавителя серы. Отход представляет собой твердое вещество темно-бурого цвета с включением гравия и щебня. Содержание серы - 38%. Твердая минеральная часть представлена включениями кварцевого песка, небольшим количеством известняка, основное содержание - гипс.

Химический состав отходов: SiO_2 - 3,92; Al_2O_3 - 0,79; Fe_2O_3 - 0,82; CaO - 51; MgO - 0,83; SO_3 - 4,12; Na_2O - 0,22; K_2O - 0,1; MnO - 0,24; п.п.п. - 37,6.

На Гаурдакском ПО «Туркменминерал» имеются три вида серосодержащих отходов, отличающихся как составом минеральной части, так и количеством серы. Это отходы флотации серы или хвосты флотации, остающиеся после отделения серы от исходной породы. Содержание серы в хвостах флотации 4,6%. Состав минеральной части хвостов представлен в основном гипсом и гипс-ангидритом.

Содержание компонентов, %: CaO - 15,45...30,64; MgO - 1,58...3,58; Al_2O_3 - 0,38...0,75; SO_3 - 31,3...62,5; нерастворимый осадок целестина - 0,48...1,9. Минералогический состав минеральной части представлен в основном гипсом - 48,3...76,5%.

Головки плавков или хвосты плавков серы остаются после плавления серы, очищенной от породы, в аппарате с острым паром. При этом оставшиеся твердые частицы оседают в отстойнике, из которого периодически удаляются. Представляют собой твердую массу темно-серого цвета. Содержание серы - 38,5%. Химический состав минеральной части, %: SiO_2 - 5,6; CaO - 27,5; MgO - 1,83; $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 0,64; SO_3 - 58,1; целестин - 0,93.

Отходы образуются при добыче серы методом подземной выплавки. Расплавленная сера вместе с перегретым паром и частицами породы выходит под давлением из скважины и проходит через отстойник, где твердые частицы оседают. В таких отходах содержатся частицы в виде муки от 0,1 до 0,315

мм. Химический состав минеральной части такой же, как в головках. Содержание серы в отходе 56%.

В Кемеровском ПО «Азот» отходы образуются в цехе производства серной кислоты. Это шлам из бункеров плавителей, сборников серы и др. Представляет собой куски серого цвета. Одни куски – легкий пористый материал, другие – плотный конгломерат с включением зерен щебня и гравия. Содержание серы в усредненной пробе – 24%. Состав минеральной части: мука – 4, песок (фр. 0,14...2,5 мм) – 15, щебень (фр. 5...10 мм) – 57, количество отходов – 100000 т в год. Плотность – 2050 кг/м³, водопоглощение – 1%. Химический состав минеральной части, %: SiO₂ – 41,38, Al₂O₃ – 6,03, Fe₂O₃ – 3,38; CaO – 9,10; MgO – 1,59; Na₂O – 2,16; K₂O – 1,23.

Необходимо также отметить, что на ряде производств химической промышленности, минеральных удобрений, цветной металлургии и др. образуются значительные количества побочных серосодержащих отходов, которые содержат в своем составе от 15...20 до 60...70% технической серы.

Исследования Никитина А.Е. показали, что, несмотря на разнообразие таких отходов, их можно условно разделить на три группы по виду и количеству минеральных составляющих: серосодержащие отходы, содержащие в основном фракции наполнителей и заполнителей; серосодержащие отходы, содержащие песок и минеральную муку; серосодержащие отходы, содержащие только мелкодисперсную фракцию минеральной муки.

Серосодержащие отходы первой группы, имеющие в своем составе до 30% технической серы, характерны для химической промышленности. Такие отходы только на предприятиях, выпускающих серную кислоту, ежегодное количество таких отходов составляет 25...30 тыс. т.

Серосодержащие отходы второй группы характерны при получении технической серы прямыми методами термического ее извлечения из самородных руд или методом подземной выплавки. В этом случае расплавленная сера после сепараторной очистки поступает в отстойники, в которых освобождается от минеральных примесей. Содержание серы в таких отходах достигает до 50%.

Серосодержащие отходы третьей группы характерны для предприятий, которые из технической серы получают более чистую серу. В этих отходах содержится до 60...70% серы.

Только из первой группы серосодержащих отходов можно изготовлять менее ответственные изделия, например, тротуарные плиты или другие прочностные характеристики которых на 30...40% меньше по сравнению с серными бетонами на технической сере. Однако и при изготовлении таких изделий в состав необходимо вводить соответствующие модифицирующие добавки.

Так как все три группы серосодержащих отходов имеют произвольный гранулометрический состав минеральных составляющих и большое количество серы, особенно в третьей группе, то для получения достаточно качественных изделий и конструкций на их основе необходимо корректировать гранулометрический состав минеральных заполнителей, доводя его по возможности близким к оптимальному.

Ожидается, что производство серы в Казахстане будет возрастать по мере разработки новых газовых месторождений и ростом извлечения серы из смолистых песков.

Модифицирующие добавки.

Физические свойства серы зависят от способа термической обработки, т.е. начальной температуры и скорости охлаждения, и могут изменяться от эластичного до пластического состояния с высокими прочностными показателями. Охлажденная сера и композиции на ее основе сохраняют стабильность свойств на определенное время. Установлено, что в течение нескольких часов пластическая форма серы кристаллизуется, что приводит к потере пластифицирующего эффекта и образованию хрупкого материала. Поэтому в последние годы значительная часть исследований направлена на поиск различных модифицирующих добавок, способствующих сохранению на длительное время необходимых свойств серных композиций.

В настоящее время известно, что все используемые пластифицирующие добавки содержат полимерные полисульфиды или вещества, которые реагируют с элементарной серой с образованием полимерных полисульфидов /95/.

Предложено в качестве добавок к сере использовать уголь, песок, древесину, муку, крахмал, фенолы, смолы, хлорированные нафталины, хлористую сурьму, фосфор, селен, мышьяк, фосфины и др. Эти добавки замедляют процесс кристаллизации или вступают во взаимодействие с серой с образованием прочных эластомеров. Технология получения серных мастик предусматривает введение органических добавок трех типов: полимерные полисульфиды, тиолы и непредельные соединения.

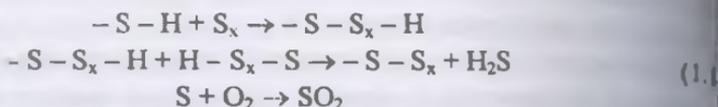
Возможность использования полисульфидов описывается в большом числе зарубежных патентов, подробный анализ которых свидетельствует о целесообразности их применения. В процессе сополимеризации элементарной серы с пропилсульфидом /96/ обеспечивает повышение плотности, прочности, водо-, масло-, бензостойкости серной композиции.

Полимерный полисульфид реагирует с серой с образованием полисульфидных звеньев следующего типа: $(RS_x)_n + nS_8 \rightarrow (RS_{x+7})_n$.

Простейшим из применяемых полисульфидов является полиэтиленететра-сульфид. При его нагревании до 130...140°C происходит значительное выделение летучих веществ. Как следствие этого, в серной мастике возникают по-

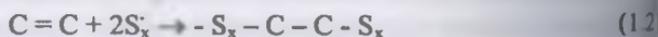
ры, что снижает ее прочность. Поэтому стал необходимым выбор модифицирующих добавок, обладающих способностью адсорбировать образующиеся при нагревании серы газы. В патенте США /97/ описывается использование сажи, введение которой в количестве 4% повышает прочность материала при растяжении в 2 раза.

В /98/ описано использование тиолов типа (R-S-H). В реакцию вступают сероводородные связи и цепочки атомов серы, а затем происходит полимеризация с выделением сернистого ангидрида:



Установлено, что введение тиолов в расплав серы приводит к повышению прочностных свойств, адгезии, трещиностойкости, морозостойкости, деформативности, химической стойкости и пластичности, что повышает удобоиспользуемость серных композиций.

Известно /99/ использование непредельных соединений типа циклических и винильных мономеров, действие которых аналогично процессу вулканизации в каучуках. Отличие заключается в том, что не олефин, а сера находится в избытке:



Введение в расплав серы добавки органосилана в количестве 0,027...0,15% от массы наполнителя, содержащей по крайней мере одну реакционную группу, взаимодействующую с расплавленной серой, приводит к значительному увеличению прочностных свойств композиции /100/.

Использование пластифицирующих добавок позволило получить серные мастики, характеризующиеся различными свойствами.

По /101/ серная мастика (серный цемент) – связующее, которое получают вводя в расплавленную серу мелкодисперсный наполнитель в соотношении 60:40 и пластификатор в количестве 1,5...4%.

Известна композиция, состоящая из смеси серы, органического вяжущего и золы-уноса в количестве 10...150 на 100 мас.ч. серы. Органическое вяжущее, которое составляет до 10 на 100 мас.ч. серы, представляет собой полученное из нефти олефиновый полимер с ионным числом 100 мг/г, содержащий до 50 мас.ч. труднолетучих компонентов /102/.

Взаимодействие серы и модифицирующей добавки происходит при температуре 115...160°C и отсутствии растворителей. Введение углеводоро-

например, винилтолуола, стирола, индена, α -метилстирола в значительной степени ускоряет процесс полимеризации /103, 104/.

Как показано в /40/, в процессе кристаллизации возрастает «напряженность» полимерных цепей, наличие на которых петлеобразных участков не позволяет полимерным системам полностью кристаллизоваться. Именно в природе спутанных полимерных молекул заключена причина того, что содержание полимера в расплаве серы не превышает 60%. Образование полимерных молекул в сере происходит очень быстро, и так как полимерные цепи существуют в виде молекулярных клубков, то естественно, что часть незаполимеризовавшихся молекул попадает внутрь клубка, что ограничивает их полимеризацию. Из этого следует, что полимеризация серы при нормальных условиях не происходит до конца, так как полимерные цепи сами по себе изолируют от полимеризации некоторую часть мономера, молекулы которого также могут оказать влияние на полимеризацию /105/.

Степень полимеризации серы зависит от температуры, продолжительности нагревания, а также количества и природы модифицирующих добавок. По силе связи между атомами в цепочечной структуре серу превосходит только углерод. Энергия связей $-C-C-$ и $-S-S-$ составляет соответственно 330 и 260 кДж/моль. Американскими исследователями установлена эффективность введения в расплав серы дициклопентадиена в количестве 1...7% /40/, молекула которого при температуре 150°C распадается на две молекулы циклопентадиена, играющих роль концевых групп линейных молекул полимера серы. Это приводит к уменьшению молекулярной массы и вязкости расплава до 0,0080 Па·с, обеспечивая тем самым повышение технологических и эксплуатационных свойств композиций. Специфичность данного эффекта обуславливается также тем, что распад дициклопентадиена на циклопентадиен происходит в интервале температур максимального полимерообразования серы, стабилизация которой осуществляется за счет присоединения циклопентадиена к концам полимерной цепи, «насыщая» свободные валентности и обрывая процесс полимеризации.

Одним из определяющих факторов в кинетике перехода стабилизированной полимерной серы в растворимые аллотропные формы при данной температуре является реакционная способность макромолекулы полимерной серы по отношению к веществам, входящим в состав конкретной среды, в которой протекает процесс. Тем самым замедляя его. Это особенно ярко проявляется в том случае, когда превращения полимерной серы происходит в среде, содержащей электрофильные или нуклеофильные агенты, которые легко вступают с серой в химическое взаимодействие, ускоряя ее распад /106/. Поэтому при разработке способов получения и использования полимерной серы в качестве связующего необходимо учитывать ее термостабильность.

жение прочности бетона на 30%, битума – на 80%, хлорпарафина ХП-1 на 15%, тиокола – на 20%. Комплексная добавка – канифоль, скипидар и битум немного увеличила прочность бетона и повысила его коррозионную стойкость.

В качестве добавок использовали низкомолекулярные каучуки с различными функциональными группами. Каучуки вводили в равном количестве 10% от массы серы для получения сравнительных данных по влиянию различных видов каучуков на прочность серных мастик.

Смесь выдерживали при температуре 150°C в течение 60 мин. Результаты испытаний позволили установить, что введение каучуков приводит к снижению прочности серных мастик в среднем на 50%. Меньше всего прочность снижается при введении полиизопренового каучука, модифицированного маслом (на 25%). Такое снижение прочности обусловлено тем, что каучуки смешиваются с расплавом серы, всплывают на поверхность и в затвердевшем материале остаются в виде отдельных глобул, создавая гетерогенную структуру.

Для целей модификации предложено вводить в расплав серы тиокол, йод в количестве 0,02...0,5%, красный фосфор – 1...3%, селен 0,2...3%, бензол 1...3%, церезин 9...16%, анилин 0,1...2,1% в сочетании с битумом, нафталин – 3%, смесь битума 0,5...1,5%, церезина 0,2...1,0% и полиизобутилена, трисульфидпиперидин – 1...1,1%, хлорпарафин – 2...4%, смесь битума – 5%, канифоли – 5% и скипидара – 10%, полистирол – 2%, битум – 2...6% в сочетании с поливинилхлоридом 0,2...2%, целлофот, являющийся отходом полиграфической промышленности, лигнин и этинолевый лак, резиновую крошку порошок тиурама и битум гексахлорпаракисилол и другие добавки.

Для придания бетону стабильных показателей и специальных свойств к сере добавляют различные химические добавки, которые могут влиять на ее свойства. Бетонный состав (по пат. США 4.348.313) содержит наполнитель полимерный продукт реакции серы с модификатором, который представляет собой смесь циклопентадиенового олигомера и дициклопентадиена (ДЦПД). Серные бетоны, растворы и формируемые в горячем состоянии водостойкие смеси содержат нефтяную добавку и многоатомный спирт (пат. Канада 4.188.230). Пластифицированная сера с улучшенной стабильностью получается по пат США 4.155.771 при добавлении к расплавленной сере при перемешивании гексагидродиметанафталина в количестве 5...50% от массы серы, а также соединений с двумя (=) связями ДЦПД, дипентен, мирин, лимонен. Французский патент предлагает составы повышенной химической стойкости, содержащие серу, пластификатор серы и стабилизатор типа оксиносилана. По пат. США 4.190.460 предложен способ пластификации серы

олефинами при 115...160°C смешиванием серы с 10...15% по массе ДЦПД и олефинового материала, в качестве которого используют:

- циклические углеводороды с двойными связями на молекулу из группы ненасыщенных производных, например, бицикло (2, 2, 2) октана и т.д.;
- циклические и алициклические терпены с двумя или тремя двойными связями из группы дипентена, мирцена, терпиноленов, фелландренов;
- циклодиеновые с ароматическими кольцами из группы индена, азулена, ацетонафталина.

Соотношение по массе ДЦПД и олефина составляет от 25:75 до 75:25. Состав по пат. США 4 293.463 и пат. Франции 2.634.852 включает серу, наполнитель-стабилизатор и масляный полимерный материал, получаемый из нефти с йодным числом 100. Само затухание достигается добавкой 1,5,9 циклододекатриена или продукта реакции дифеноксидтиофосфорной кислоты с метилстиролом. Пат. США 4.391.969 предлагает модифицированный серный цемент, включающий в качестве вяжущего продукт реакции полимеризации серы с ДЦПД. В пат. США 4.290.876 описана добавка для модификации серной композиции, содержащая 6% серы, 13% винилтолуола, 13% ДЦПД, 13% угольной пыли. По пат. США 4025.352 серный бетон с повышенной прочностью на сжатие и изгиб получается при смешивании серы с ДЦПД и заполнителями при 160°C. Период взаимодействия серы и ДЦПД не должен превышать некоторого предела времени. Пат. США 274740 предложена пластифицированная композиция, представляющая собой бис (меркаптоциклоалкид) дисульфид.

Пат. ФРГ 2461483 предлагает способ получения серного бетона смешиванием расплавленной серы с ДЦПД и вспомогательными веществами при 120...160°C. Японский патент 52-26524 защищает способ изготовления формованных изделий из смеси, содержащей 25...50% серы, 30...35% сульфида железа и 15...40% полуводного или безводного сульфида кальция. Японский пат. 53-29172 предлагает твердеющий состав из расплавленной при 120...150°C серы и порошкообразного сульфида железа. Пат. Великобритании 1465058 в качестве пластификатора серы предлагает использовать ДЦПД, стирол, полисульфид терпенового ряда или их смесь в количестве 1...5% серы. Пат. Франции 2497356 предлагает сернистое соединение из элементарной серы и ненасыщенного углеводорода. Способ изготовления прочного на сжатие и изгиб серного бетона (пат. ФРГ 2461483) предусматривает смешивание расплавленной серы и ДЦПД при 120...160°C и выдерживании в течение определенного времени. Модифицированный серный цемент (пат. США 4 391 969) получают взаимодействием серы с циклопентадиеновым олигомером и ДЦПД при содержании олигомера около 37% по массе. Пластичная не воспламеняющаяся композиция по пат. США 3.560.451 получается путем со-

вместного плавления серы и трех соединений, таких, как акрилового дитиофосфорной кислоты, винилакрилового углеводорода и полиэтиленовые смолы. Каждое вещество вводится отдельно, и для взаимодействия вещества с серой необходимо определенное время от 30 мин. до 2 ч. и температуру 120 до 180°C.

Серные компоненты с повышенной стойкостью к замораживанию и оттаиванию в виде бетона, раствора и покрывающих составов (пат. США 4.426.456) содержат серу (элементарную, модифицированную или их смесь) с крупный наполнитель 15...40 мм, мелкий наполнитель 150 мкм...4,4 мм, тонкодисперсные минеральные добавки 150 мкм. В композицию вводят в количестве 0,1...50% от массы серы модификаторы (сырую нефть, остатки от ее перегонки, а также фракции, отгоняемые при 250...400°C и т.п., ДЦПД, стирол, винилтолуол, деготь, терпеновые полисульфиды), ПАВ (низкомолекулярные силиконы, полисиликататы, натрийсульфонаты), газо- и воздухоовлекающие добавки – газообразователи (карбонат кальция, сульфиды), пористые материалы (вспученные сланцы, глины, шлаки, пористые стеклянные шарики). Серный цемент и бетон содержат серу и олефиновый полимерный материал (пат. США 4.058.500).

Таким образом, как видно из приведенных материалов, роль добавок сводится к тому, что они или продукты их распада присоединяются к концам полимерной цепи серы, насыщая ее валентные связи, обрывая процесс полимеризации и стабилизируя ее в этом состоянии. Добавки можно разбить на две крупные группы: пластифицирующие и стабилизирующие.

Пластификаторы вводятся с целью снижения хрупкости, увеличения прочности и предотвращения кристаллизации серы при охлаждении. К ним относятся ненасыщенные олефиновые материалы из групп:

- производные циклопентана, бициклооктана, бициклононана;
- циклические и алициклические соединения с двумя и тремя двойными связями из групп дипентена, линолена, фелландрена, терпиноленового мирцена, оцимена, П-цимола;
- циклодиеновые с ароматическими кольцами инден, азулен, нафталин, антрацен, диметаноафталин.

Они применяются в сочетании с дициклопентадиеном, стиродом, метилциклопентадиеном. В качестве пластификаторов используются также винилтолуол, циклические полисульфиды со степенью полимеризации более 1, алифатические полисульфиды, моносульфиды.

Стабилизаторы повышают стабильность серы и ее устойчивость к старению в нормальных условиях, колебаниям температуры и попеременному замораживанию и оттаиванию. К ним относятся соединения типа органосиланов – винилсиланы (винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан, винилтрихлорсилан,

си оксаны (диметил-, диотил-, дифенилсилоксан); галоидосодержащие ароматические соединения (гексахлорпаракилол, гексабромбензол, гексабромбутен); соединения, содержащие фосфор (алкилфосфаты).

При введении инден-кумароновой полимерной смолы и целлофота в пределах 5...10% от массы серы прочность мастик не снижается и составляет 12...14 МПа по сравнению с прочностью без добавок 12,2 МПа. Использование добавок сырой нефти, газойля, капролактама, олифы вызывает снижение прочности серных мастик по сравнению с исходной до 7...9 МПа. Наибольший эффект дало введение добавок ПВХ и полистирола. Прочность при изгибе составила соответственно 15,2 и 17,6 МПа. На примере добавки хлорпарафина показано, что эффект ее действия увеличивается с увеличением температуры исходной смеси, при этом прочность возрастает с 11 до 14,7 МПа.

В настоящее время дальнейший процесс в технологии полимерсерного бетона связан с разработкой комплексной полимерной добавки, позволяющей направленно регулировать процесс структурообразования и получить материал с заданными свойствами. По существу, речь идет о создании новых видов полимерсерных вяжущих, получаемых путем химического взаимодействия или физического совмещения серы с многокомпонентными добавками.

Антипирены.

Недостатком серосодержащих материалов является их повышенная возгораемость. Являясь не огнестойким материалом, сера на воздухе горит, соединяясь с кислородом воздуха по реакции: $S + O_2 = SO_2 + 70,7$ ккал. Температура возгорания серы – 247,8...266,1°C. Образующийся при сгорании серы диоксид в больших концентрациях токсичен. Поэтому вопрос снижения горючести серы – важнейшая технологическая задача, от решения которой зависит применение серы для строительных целей.

Известно, что для снижения горючести материалов применяются вещества, замедляющие горение – антипирены. В последние годы за рубежом разработаны различные добавки, замедляющие горение серы и серных композиций. Успешное решение данного вопроса зависит от выбора наиболее эффективного антипирена, который во-первых, был бы с серой термически совместим и давал однородный расплав, во-вторых, не вызывал коррозию металлов и портландцемента, и в третьих был экономически достоянием и не обладал токсичностью. В качестве добавок, повышающих огнестойкость серы, исследованы стирол, трикрезилфосфат, малеиновая кислота, органические фосфаты и броматы, непредельные углеводороды, используемые в качестве пластификаторов, в частности дидиклопентадиен. Однако, введение больших количеств добавок, как правило, ухудшает экономические показатели и технические свойства серы.

Выбор антипиренов зависит от их термической совместимости с серой, антикоррозионности с металлом и наполнителями, экономической стоимости и нетоксичности [107, 108].

В технологии полимерных материалов известно несколько способов повышения огнестойкости. Во-первых, введение молекулы антипирена в молекулу полимера в процессе синтеза. Реакция присоединения в процессе полимеризации идет в жестких условиях: с большими энергозатратами, с использованием дорогостоящих катализаторов и γ -излучения. С точки зрения технологии этот способ не дает возможности широкой вариации антипиреновых свойств материала, т.к. эти свойства в значительной мере зависят от содержания антипирена в исходном материале. Для области полимерных материалов, являющейся многоэтапным производством, этот способ нельзя считать перспективным. Во-вторых, введение в композицию пластификаторов-антипиренов взамен горючих пластификаторов. Среди пластификаторов, придающих огнестойкость, наиболее распространены производные ортофосфорной кислоты, а также фосфор галогеносодержащие соединения, обладающие пластифицирующим действием. В каждом отдельном случае применение того или иного пластификатора-антипирена определяется его способностью к совместимости компонентами композиции, технологичностью переработки и свойствами готового изделия. В третьих, введение в композицию антипиренных добавок, различающихся по агрегатному состоянию, дисперсности, вязкости, например сурьмы, боратов металлов, фосфорсодержащих соединений с разной степенью галогенирования. Путем подбора добавки можно не просто повысить огнестойкость материала, а разработать композицию наиболее целесообразно, чтобы получить материал с заданной степенью огнестойкости. Таким образом, представляется, что исследования повышения огнестойкости серы в серных композициях следует вести в направлении использования пластификаторов-антипиренов и антипиренов-добавок, вводимых в расплав серы.

Одним из условий горения материалов является достаточная концентрация окислителя. При горении материалов возникает поток окислителя к поверхности материала. Парциальное давление и скорость подачи окислителя к поверхности определяет устойчивость горения. Концентрация кислородно-азотной смеси достаточная для поддержания горения материала определяется как «кислородный индекс».

Установлено, что наиболее существенное влияние на снижение горючести серы оказывает добавка солеобразного продукта – три (морфолино)серазый тетрафторборат, полифторсодержащих фосфитов и фосфатов, а также PCl_5 .

Известно, что все галогены понижают вязкость расплава серы, поэтому галогеносодержащие соединения представляют для пропиточных серы

композиций наибольший интерес. Однако недостаточно получить хорошо смешиваемый расплав, следует проверить влияние добавки на физико-механические свойства, адгезионную способность, коррозионную стойкость. т.е. комплексно оценить влияние на структуру и свойства серной композиции.

Трифенилфосфат хлорированный с содержанием хлора 38...56% представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 42°C , растворим в CCl_4 , бензоле и других полярных растворителях. Композиция имеет низкую продолжительность горения тлением, самостоятельное горение пламенем вообще отсутствует. Содержание фосфора и хлора в трифенилфосфате хлорированном дает возможность образования хлоридов фосфора, пары которых менее летучи, чем хлорный водород и которые в большей степени затрудняют доступ кислорода к нагретой поверхности. При наличии трифенилфосфата в смеси при термическом разложении также выделяется метафосфорная кислота, которая склонна полимеризоваться, образуя на поверхности полимерные соединения, затрудняющие диффузию горючих газов к поверхности материала.

Как было отмечено ранее, полимерсерные бетоны содержат 10...13% серы с различными модификаторами, а остальные 87...90% по массе составляют негорючие минеральные наполнители и заполнители. Таким образом, сама композиционная структура полимерсерных бетонов обуславливает минимальную возможность возгораемости и горючести таких материалов.

Особенности промышленного изготовления полимерсеробетона заключается в том, что, прежде всего это горячая технология с рабочими температурами 150°C и выше, без сточных вод, на определенных переделах создается повышенная огнеопасность. При модифицировании серы по механическому способу, вредных выбросов в атмосферу практически нет. Образующиеся пары серы конденсируются, а кристаллическая сера, осевшая на воздуховодах, возвращается в процесс. В случае воспламенения, которое может произойти при неисправности нагревательного оборудования и отсутствии термоконтроля, пламя легко сбить с поверхности расплава серы или бетонной смеси песком. Технология производства безотходная, поскольку остатки затвердевшей бетонной массы и бракованные изделия можно повторно использовать в производственном цикле после дробления и плавления.

Поскольку полимербетоны по своему минералогическому составу наполнителей и заполнителей и количеству связующего наиболее близки к составу полимерсерных бетонов, то методику определения горючести полимербетонных изделий можно вполне обоснованно принять для определения горючести полимерсерных бетонов.

Испытания на распространение пламени по поверхности образца проводились в соответствии с требованиями стандарта ИСО 5658. Сущность мето-

да заключается в определении характеристик распространения поверхности образца, который подвергается одновременному тепловому излучению от радиационной панели мощностью 13кВт установленный под углом 45° к пламени газовой горелки.

В процессе испытания регистрируется момент загорания образца за которое фронт пламени проходит поперечные риски, нанесенные зец через 25 мм, прекращение распространения пламени, максимальное стояние (в см), пройденное фронтом пламени и время затухания образца.

Результаты испытаний показали, что воспламенение образцов через 4,5 мин и за 10 мин фронт пламени распространился на 20 см.

Таким образом, линейное распространение пламени составляет скорость распространения пламени 0,06 см/с, т.е. по этим показателям полимерсерный бетон, хотя относится ко второй группе, по существу он находится на границе между материалами, относящимися к первой группе не распространяющих пламя.

Результаты испытаний полимерсерных бетонов на горючесть в керамической трубе приведены в табл. 1.5. Серные бетоны, содержащие 13% серы имеют потерю массы 10,36% и поэтому будут относиться к группе сгораемых материалов. При добавлении в серное вяжущее 2% хлорпарафина потеря массы составила 7%, такие бетоны относятся к группе трудно сгораемых материалов.

Таблица 1.5

Результаты испытаний полимерсерных бетонов на горючесть

| Вид серного бетона | Содержание S, % | Масса образцов, г | | Потеря массы, г | % |
|--------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------|
| | | до испытаний | после испытаний | | |
| Без модификатора | 13 | 671,96 | 598,96 | 73 | 10,87 |
| С модификатором | 13 | 654,43 | 608,13 | 46,53 | 7,11 |
| Без модификатора | 11 | 633,2 | 626,15 | 17,05 | 2,70 |
| С модификатором | 11 | 656,65 | 651,6 | 5,02 | 0,76 |

Весьма интересно отметить, что при снижении серного вяжущего общей массы серного бетона потеря массы после испытаний 2,65%, в этом случае даже без введения в серное вяжущее антипирены бетоны будут относиться к группе трудно сгораемых материалов, введение 2% хлорпарафина снижает потерю массы бетона до 0,76%.

Попытки повышения этого свойства не дали положительных практических результатов. Так, А.С. Ludwig и I.M. Dale пытались повысить огнестойкость введением некоторых добавок. Сотрудники Кувейтского института научных исследований в своем докладе на международной конференции (1981 г.) в г. Калгари показали, что ими детально исследовались реакции взаимодействия целого ряда хлорированных олефинов с серой с целью получения полисульфидных частично огнестойких с высоким замещением хлора. Однако положительных результатов не было получено [109].

Снижение горючести бетона по данным [110] достигается введением в расплав серы — гексабромбутена, полифторсодержащих фосфатов и фосфатов, пятихлористого фосфора и др. При наличии фосфора в нём при термическом разложении выделяется метафосфорная кислота, которая склонна полимеризоваться, образуя на поверхности полимерные соединения, затрудняющие диффузию горючих газов к поверхности материала. Эффективность введения антипиренов обуславливает также и модификацию серных бетонов. Так, в НИИЖБе получен огнестойкий, высокопрочный ($R_{сж} = 65...75$ МПа; $R_{изг} = 10...18$ МПа), диэлектрический серный бетон при введении до 0,5% от массы смеси хлорпарафина ХП-1100 [78].

Для снижения возгораемости серы предлагается вводить в бетон добавки малеиновой кислоты, стирола и трикрезилфосфата. Однако, установлено, что они снижают прочность бетона. Во влажных условиях при контакте бетона с железосодержащими сплавами возникает коррозия металла [111].

Кроме того, как показали результаты исследований, серные бетоны в случае пожара не таят в себе значительной опасности. Это объясняется тем, что объём серы в бетоне относительно невелик и при нагревании бетона большая часть тепла поглощается заполнителем. При возгорании бетона пламя с его поверхности легко сбивается струёй воздуха или воды, а образующаяся при горении ядовитая окись серы, даже в малых концентрациях, имеет резкий запах, что позволяет своевременно обнаружить очаг пожара [112].

1.5. Минеральные наполнители и заполнители

Известно, что минеральные наполнители оказывают огромное влияние на свойства наполненных как полимерных, так и полимерсерных композиций. В еще большей степени это действие проявляется при формировании структуры бетонов, у которых количество наполнителей и заполнителей составляет 90...94% по общей массе. В области влияния минеральных наполнителей на свойства наполненных мастик выполнены фундаментальные

исследования под руководством В.А. Каргина, П.А. Ребиндера, П.А. Ва, Л.А. Сухаревой, Ю.С. Липатова и других ученых. Однако взаимодействие наполнителей и заполнителей со связующими тельно к полимер- и полимерсерным бетонам был разработан в значительной степени.

Наполнители и заполнители.

Наполнители представляют собой дисперсные порошки с размерами частиц менее 0,15 мм и удельной поверхностью, оптимальной для практических целей, в пределах 2500...5000 см²/г.

В качестве инертного наполнителя, выполняющего роль структурообразователя, применяют тонкодисперсные материалы с крупностью зерен 0,15 мм, в том числе андезитовую, кварцевую, диабазовую, мраморную (табл. 1.6), шамот, золу-унос, трепел и другие виды минеральных порошков /113/. Также применяются сульфаты бария и кальция (пат. США 2747), силикаты кальция, магнезия, двуоксид кремния, мука древесная, каолиновая, бентонитовая и огнеупорная глина. В качестве белого наполнителя может быть применен литопон.

Таблица 1.6

Техническая характеристика наполнителей

| Виды минеральной муки | Плотность, г/см ³ | Прочность на сжатие в куске, МПа | Водопоглощение за сут., % | Кислотостойкость % |
|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------|
| Кварцевая | 1,2...1,6 | 100...120 | 0,01 | 99 |
| Андезитовая | 1,2...1,5 | 150...160 | 1...3 | 99 |
| Диабазовая | 1,2...1,5 | 200 | 0,1 | 99 |
| Мраморная | 1,3...1,5 | 150 | до 1,0 | - |

К активным наполнителям относятся вспученный шлак, диатомовая земля, вермикулит, бокситы, дробленый бетон, известняк (патент 4.134.775), пиритные огарки /114/, электротермофосфорные /115/ и гранулированные молотые шлаки /116/, фосфоритная мука /117/, гипс (табл. 1.7), графитовая пыль и т.п., выполняющие двойную функцию структурообразователя, так и модификатора, стабилизирующего новую модификацию серы.

Химический состав отходов фосфорного производства

| Наименование материала | Содержание оксидов, мас. % | | | | | | | | |
|------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|---------|-----------------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | R ₂ O | F | SO ₃ |
| ПФШ | 47,9±0,5 | 40±0,6 | 2,88±0,2 | 0,2±0,1 | 4,3±0,2 | 1,6±0,5 | 1,0±0,2 | 2,0±0,4 | 0,45±0,2 |
| ГФШ | 47,9±0,5 | 40±0,6 | 2,88±0,2 | 0,14±0,1 | 4,31±0,2 | 1,25±0,5 | 1,0±0,2 | 2,0±0,4 | 0,4±0,2 |
| ФМ | 35,5±0,5 | 29,8±0,6 | 3,51±0,2 | 1,4±0,1 | 2,9±0,2 | 24,9±0,5 | 2,58±0,2 | 1,6±0,4 | 0,2±0,2 |
| ПО | 8,5±0,5 | 11,7±0,6 | 4,9±0,2 | 67,0±0,1 | 1,4±0,2 | - | 4,5±0,2 | - | 2,0±0,2 |
| ФГ | 31,5±0,5 | 12,2±0,6 | 0,3±0,2 | 0,2±0,1 | 0,5±0,2 | 1,9±0,5 | - | 0,5±0,4 | 28,9±0,2 |

ПФШ – плотный фосфорный шлак

ГФШ – гранулированный фосфорный шлак

ФМ – фосфоритная мелочь

ПО – пиритные огарки

ФГ – фосфогипс

К заполнителям относится песок с крупностью зерен до 5 мм и щебень (гравий) с крупностью зерен до 50 мм. Разделение компонентов на наполнители и заполнители диктуется не только требованиями уточнения терминологии, но и достаточно физически обосновано, исходя из роли наполнителя, удельная поверхность которого составляет 98...99%, а заполнителей только 1...2%.

Заполнители в виде щебня и песка входят в состав полимерсерных бетонов как инертные составляющие, образующие каркас материала, выбор которых производится в зависимости от назначения, вида и условий эксплуатации изготавливаемых изделий и конструкций.

Мелким заполнителем для приготовления тяжелых полимерсерных бетонов и растворов могут служить кварцевые пески природные, природные обогащенные, природные фракционированные, дробленные и дробленные фракционированные, а также гранулированный фосфорный шлак.

В зависимости от вида заполнителя полимерсерные бетоны подразделяются на тяжелые и легкие.

В качестве крупного заполнителя для тяжелых полимерсерных бетонов может применяться щебень из естественного камня, плотный электротермический фосфорный шлак (табл. 1.8), дробленный бетон, бой керамики.

Таблица 1.8

Основные свойства плотного фосфорного шлака

| Показатель | Ед. изм. | Величина |
|---|-------------------|-------------|
| Объемная масса в куске | кг/л | 2,65...2,70 |
| Объемная масса насыпная | кг/м ³ | 1400...1450 |
| Плотность | г/см ³ | 2,80 |
| Пористость | % | 0,5...1 |
| Содержание зерен лещадной, игловатой и пластинчатой формы | % | 10...11 |
| Предел прочности при сжатии | МПа | 92...120 |
| Водопоглощение | % | 1...3 |
| Морозостойкость | цикл | 100 |

Высокое содержание в составе полимерсерных бетонов наполнителей и заполнителей позволяет уменьшить расход связующего, стоимость которого в основном определяется стоимостью полимерсерного бетона; ограничива-

температурные и усадочные деформации; регулирует плотность, прочность, твердость, физико-механические и другие свойства.

Степень влияния минеральных наполнителей на те или иные свойства полимерсерных композиций зависит от их химического состава, дисперсности и формы частиц, состояния поверхности, процентного содержания и других факторов. Например, при введении в синтетические смолы небольшого количества наполнителей (5...10%) нарушается межмолекулярная упорядоченность синтетической смолы в связи с появлением разветвленной поверхности наполнителей. При выводе системы из равновесного состояния увеличивается ее свободная энергия, что сопровождается уменьшением плотности упаковки /118-120/. Введение более 200...300% также приводит к ухудшению свойств наполненной композиции из-за неполного смачивания связующим поверхности наполнителей.

В качестве наиболее распространенных наполнителей полимерсерных бетонов используют порошки андезита, гранита, известняка, диабаз, маршалита, цемента, графита, кварцевого песка, золы-унос, отходов фосфорного производства в виде пиритного огарка, фосфогипса, плотного и гранулированного шлаков и др. Заполнителями служат андезит, базальт, кварц, гранит, известняк, шунгит, плотный и гранулированный шлаки в виде песка и щебня.

В состав легких полимерсерных бетонов применяют перлит, аглопорит, керамзит, шунгизит, туфы, пемзы и другие искусственные и естественные пористые заполнители. Повышение тиксотропных свойств полимерсерных мастик и растворов обеспечивает введение в расплав серы различных модифицирующих и стабилизирующих добавок, обуславливающих образование полимерной модификации серы.

Для правильной оценки влияния минеральных наполнителей на свойства полимерсерных бетонов в табл. 1.9 приведены основные характеристики наполнителей, наиболее часто используемых в составах полимерсерных бетонов.

Дисперсность наполнителей. Мелкодисперсные наполнители независимо от их природы всегда полидисперсны. Отсюда вытекает важность определения закона распределения диспергированной системы по размеру составляющих частиц.

Распределение частиц диспергированной системы по их размеру (радиусу) может быть представлено кривой распределений, на основании которой устанавливаются размеры самых мелких и самых крупных частиц, а также размеры частиц, находящихся в системе в наибольшем количестве /121/.

Таблица 1.9

Основные свойства минеральных наполнителей

| Наполнитель | Влажность, % | Плотность, г/см ³ | Насыпная плотность, г/см ³ | Удельная поверхность, см ² /г, определенная | | Цвет |
|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------|---|---|--|------------|
| | | | | на ПСХ-2 | по низкотем- пературной адсорбции азота | |
| Баритовая мука | 0,15 | 4,1 | 1,4...1,6 | - | 6500 | белый |
| Кварцевая мука | 0,15 | 2,6...2,65 | 1,1...1,15 | 2500...3200 | 3200...3300 | серый |
| Андезитовая мука | 0,18 | 2,6...2,7 | 1,0...1,08 | 2100...3300 | 3300...3500 | серый |
| Молотый аглопорит | 0,2 | 2,5...2,6 | 1,1...1,15 | 2100...3500 | 3500...4000 | серый |
| Молотый доломит | 0,2 | 2,9 | 0,9...1,0 | - | 8700 | белый |
| Молотый кокс | 0,32 | 1,9...2,0 | 0,55...0,8 | 5850 | 9100 | черный |
| Графитовая мука (электродная) | 0,21 | 2,3...2,6 | 0,55...0,75 | 3800 | 4100...5300 | черный |
| Электрокорунд белый | 0,2 | 3,9...4,1 | 2,90...3,25 | - | 1200 | белый |
| Каолин | 0,53 | 2,51 | 0,35...0,4 | - | 11,8 м ² /г | белый |
| Гальк | 0,8 | 2,87 | 0,55...0,6 | - | 5,3 м ² /г | белый |
| Аэросил-175 | 0,97 | 2,22 | 0,04...0,05 | - | 1,75 м ² /г | белый |
| Кварцевый речной песок (люберскин) | 0,15 | 2,65 | 1,3...1,6 | - | - | бесцветный |

Кривая распределения мелкодисперсного наполнителя строится в координатах функция распределения F – размер частиц r . Функцию распределения находят как производную:

$$F = dQ_0 / dr, \quad (1.3)$$

dQ_0 – количество мелкодисперсного наполнителя, размер частиц которого находится в заданном интервале dr , %;

$$Q_0 = [dQ/d\tau]\tau \quad (1.4)$$

Свободный член в уравнении касательной может быть найден из уравнения кривой седиментации:

$$Q = Q_m - \tau / (\tau + \tau_0), \quad (1.5)$$

где Q – количество выпавшего из суспензии наполнителя за время оседания τ , %; Q_m – константа, % ($100 < Q_m < 200$); τ_0 – половинное время, $\tau_0 = \tau$ при $Q_m/2$.

После дифференцирования уравнения (1.5) и соответствующего преобразования получим:

$$Q_0 = \tau / (\tau + \tau_0)^2 \quad (1.6)$$

Если вместо времени τ принять размер частиц $r^2 = a$ и обозначить это выражение через α , т.е.

$$\tau / (\tau + \tau_0) = a_0 / (a - a_0) = \alpha, \quad (1.7)$$

то можно написать интегральное уравнение распределения:

$$Q_0 = Q_m [a_0 / (a - a_0)]^2 = Q_m \alpha^2 \quad (1.8)$$

Дифференцируя это уравнение по r , получим уравнение кривой распределения диспергированной системы по размеру частиц:

$$F = dQ_0/dr = 4Q_m/100\alpha_0^2 [r/(a - a_0)] \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) свидетельствует, что диспергированные системы не являются случайным сочетанием отдельных частиц, а подчиняются определенной закономерности и что такие системы характеризуются константами Q_m и α_0 . Определение численных значений этих констант – основная задача дисперсионного анализа.

Результаты седиментационного рентгеновского и микроскопического анализа (табл. 1.10) показывают, что для изучаемых наполнителей характерная

/123/, что основу жамбылских фосфорных шлаков представляют мелочь $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$; $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и α -волластонит ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

Гранулированные фосфорные шлаки представляют собой побочные продукты АО «Нодфос», получаемые при производстве фосфора методом возгонки в электротермических печах. Грануляция их осуществляется при температуре около 1450°C путем слива огненно-жидких шлаков в бассейны с водой. Резкое охлаждение шлакового расплава в процессе грануляции способствует его стекловидное строение. Содержание стекловидной фазы в жидких шлаках колеблется от 65 до 95%. Основными минералами гранулированного фосфорного шлака являются псевдоволластонит, мелилит и кусинидит.

Химический состав шлаков фосфорной промышленности по данным центральной лаборатории АО «Химпром» и АО «Нодфос» за 1995-1999 г. с годовыми колебаниями основных оксидов следующие, %: P_2O_5 – 0,6...3,1; CaO – 47...48,8; SiO_2 – 39,1...42,0; Al_2O_3 – 2,1...2,9.

Фосфоритная мелочь отход фосфорной промышленности, образуется после просева товарной фосфоритной руды через сито 5 мм, являющейся основным сырьем для получения чистого желтого и красного фосфора, удобной и т.д. Минералогический состав, %: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 40, кварц – 15...20, фтористый кальций – 3...5.

Пиритные огарки, являющиеся вторичным продуктом производства серной кислоты Жамбылского двойного суперфосфатного завода, представляют собой порошок темно-бордового цвета с удельной поверхностью зерен 2500...3000 $\text{cm}^2/\text{г}$, состоящий в основном из минерала гематита Fe_2O_3 и магнетита Fe_3O_4 .

Фосфогипс – отход Жамбылского суперфосфатного завода – вторичное сырье производства экстракционной фосфорной кислоты, получаемой в процессе переработки фосфоритов в фосфорный ангидрит, представляет собой вязкую, сметанообразную массу с влажностью около 40% и содержит до 98% ди- и полугидратов сульфата кальция.

1.6. Эффективность и особенности использования отходов переработки фосфоритов в технологии бетонов

В промышленности строительных материалов все большее применение находят производственные отходы в виде различных шлаков, шламов, ГЭЦ и т.п. Использование их в технологии бетонов позволяет решить народнохозяйственные проблемы, связанные с охраной окружающей среды и снижением дефицита природных материалов.

Как известно юг Казахстана является центром развития фосфорной промышленности СНГ, т.к. здесь сосредоточена третья часть запасов фосфора

тов страны. Важнейшим источником руд является бассейн Каратау, который по мощности фосфоритовых пластов превосходит фосфоритовые месторождения СНГ.

Переработка фосфоритов электротермическими методами дает большое количество промышленных отходов в виде фосфорных шлаков, которые являются полноценным сырьем для строительных материалов /124-126/. Так, при получении 1 т фосфора по существующей технологии, выход побочных продуктов составляет: электротермофосфорные шлаки – 10...11, фосфоритная мелочь – 1,35 т /127/. В отвалах на сегодняшний день шлаков скопилось более 15 млн. т при ежегодном их выходе 1,9.

В связи с этим, особую актуальность приобретают разработки эффективных способов переработки отходов, применение которых позволило бы утилизировать не только вновь образующиеся шлаки, но и их запасы. Одним из путей радикального и экономического решения этой проблемы является переработка шлаков в высококачественные строительные материалы.

Работами Алматинского НИИСтромпроекта, УралНИИСтромпроекта, Южгипроцемента показана возможность получения из фосфорных шлаков широкой номенклатуры строительных материалов. Так, на основе щебня, полученного из огненно-жидких фосфорных шлаков, можно получать бетоны с пределом прочности при сжатии до 50 МПа. Проведены широкие исследования основных свойств плотного шлакового щебня Харьковским институтом ПромстройНИИПроект с целью использования их в качестве заполнителей для бетона. Совместной работой с Киевским инженерно-строительным институтом и Госстроем Казахстана утверждены технические условия на фосфорно-шлаковый щебень /128/.

В настоящее время получены шлакощелочные цементы и бетоны с применением тонкоизмельченного гранулированного электротермофосфорного шлака путем затворения растворами щелочных металлов. Бетоны рекомендуются использовать для изготовления несущих и ограждающих конструкций жилых и общественных зданий /129/, а также в дорожном строительстве /130/. В целом ежегодно используется около 1 млн. т фосфорных шлаков: гранулированных - как добавка к цементному клинкеру 15...20%, в шлакопортландцементе - до 60% /131-133/, при получении шлаковаты /134/ и литых - в качестве щебня для бетонных смесей /135, 136/, а также отсыпки обочин автодорог.

По данным УралНИИСтромпроекта значительное количество шлака перерабатывается на щебень марок 900...1200, который по своим строительно-техническим свойствам не уступает гранитному, что показано результатами исследований /137/. Известно его применение в технологии цементов и керамических материалов, при производстве железобетонных виброгидропрессованных труб, центрифугированных опор ЛЭП, бордюрных камней, плит для

облицовки каналов /138/. Применяют шлак в больших объемах и в дорожном строительстве /139/.

Однако, результаты работ показывают, что свойства бетонов с использованием в качестве крупного заполнителя литых шлаков при применении даже в нормальных условиях несколько отличаются от обычных портландцементных бетонов. Это объясняется тем, что шлак является неоднородным по структуре и составу материалом. имеет различную степень кристаллическости и пористости, зависящие от условий охлаждения. Кроме того, в сравнении со щебнем из горных пород, фосфорный шлак характеризуется рядом особенностей: меньшей деформативностью, повышенной хрупкостью и др. Структура шлака колеблется в широких пределах от пористого до плотного, при этом средняя степень кристаллизации достигает 90%. Наличие в заполнителях шлакового стекла предопределяет химическую активность со щелочами и продуктами гидратации цемента.

Химический состав фосфорных шлаков свидетельствует, что они являются основными и состоят из оксидов кальция, кремния и алюминия. Среднее содержание оксидов составляет 88...89%, т.е. по химическому составу шлаки относятся к известково-кремнеземистым материалам.

По содержанию основных оксидов (SiO_2 , CaO , Al_2O_3) шлаки фосфорного производства сходны с доменными. В отличие от последних они содержат 1...3 F¹ и 1...2% P_2O_5 .

Минералогические исследования фосфорных шлаков, впервые проведенные В.В. Лопатиным /140/ показали, что шлак в основном состоит из псевдоволластонита – высокотемпературной модификации метасиликата кальция ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) и содержит примесь α -формы трикальций фосфата.

М. Ильнер /141/, исследуя фосфорный шлак показал, что в шлаке, содержащем 80% метасиликата в форме псевдоволластонита, присутствует пирросиликат кальция, который представлен ранкинитом. Причем присутствие метасиликата кальция в виде высокотемпературной формы ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) объясняется переохлажденным состоянием участка равновесной диаграммы CaO-SiO_2 при температурах 1150...1450 °С и отношениях $\text{SiO} : \text{CaO}$, соответствующих составу фосфорных шлаков. Автор считает, что фосфор в шлаке содержится в виде групп $(\text{PO}_4)^{3-}$, которые защищают тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Кроме того, предполагается частичное вхождение групп $(\text{PO}_4)^{3-}$ в структуру псевдоволластонита.

Систематические исследования минералогического состава плотных фосфорных шлаков провела также Л.А. Владимирова, которая установила, что основной кристаллической фазой является псевдоволластонит.

Второй кристаллической фазой служит мелилит переменного состава от чистого геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до окерманита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Мелилит является преобладающей составляющей в большинстве образцов казымбыльских фосфорных шлаков, в то время как у шымкентских — является псевдоволластонит /142/. Мелилит образует две морфологические разновидности: короткие четко граненные призмы и зерна неправильной формы. Кристаллы призматического габитуса часто дают четкие квадратные сечения, в которых наблюдаются скелетные вроски бесцветного сульфита. Мелилит совершенно бесцветен. Определение оптических констант позволило отнести его к мало алюминатной разновидности — окерманиту. Предполагается, что содержащиеся в расплаве оксиды марганца, железа и щелочи входят в состав мелилита. Из остаточного расплава, после кристаллизации псевдоволластонита и меллилита, выделяется куспидин, который является третьей кристаллической фазой.

Фосфор, предположительно, представлен альфапирофосфатом кальция ($\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$), а в шлаках с повышенным содержанием пятиоксида фосфора обнаружен в виде силикокарнотита ($5\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$) /122/.

Установлена последовательность выделения кристаллических фаз при охлаждении шлака: первыми выделяются псевдоволластонит и мелилит. Ранкит и куспидин кристаллизуются позже.

Существенно, что относительно силикатной составляющей, большинство авторов придерживаются единого мнения. Некоторое различие в фазовом составе фосфорных шлаков можно объяснить различным составом исходной шихты и режимом технологии.

Таким образом, результаты исследований показали, что фосфорные шлаки могут применяться в технологии изготовления цементных бетонов. Поскольку технология изготовления полимерсерных бетонов отличается специфическими особенностями, вопрос их использования в качестве наполнителя и заполнителя требует специальных исследований.

Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРСЕРНОГО БЕТОНА

2.1. Полиморфизм серы

Разнообразие свойств серы обусловлено присущим ей полиморфизмом, наличием изотопов, а также большой реакционной способностью. Кроме того, присутствие даже небольших количеств примесей может существенно менять физико-химические свойства серы (например, повышать температуру воспламенения, понижать вязкость в жидком состоянии и т.д.).

Все эти аллотропы хорошо изучены и их физико-химические свойства достаточно широко освещены в работах [143, 144]. Технические свойства серы, по данным различных исследователей, не всегда совпадают, а в некоторых случаях носят противоречивый характер. Это объясняется трудностью получения стабильных размеров образцов из-за большой усадки серы, различным содержанием в сере H_2S и другими факторами.

В зависимости от количества H_2S , содержащегося в сере, температуры окружающей среды и времени после изготовления образцов прочностные характеристики серы могут изменяться в значительных пределах. По данным [75], при значительной концентрации H_2S в пределах 200...250 частей на миллион частей серы прочность серных образцов в 7-суточном возрасте снижается на 80...90% по сравнению с прочностью контрольных образцов, не содержащих H_2S . Механизм влияния H_2S на прочностные характеристики серы пока еще не достаточно изучен. После 40-суточного хранения образцов, содержащих H_2S , обнаружено восстановление их прочности. Восстановление прочности серных образцов связано с термической нестабильностью сероводорода, который разлагается со временем [9].

Изменение прочности серы в зависимости от температуры и времени выдержки после изготовления весьма сложно. Вначале с повышением температуры от $-100^{\circ}C$ до $40^{\circ}C$ и с увеличением срока выдержки до 15...20 сут при нормальной температуре прочность серных образцов повышается, а при дальнейшем повышении температуры и сроков выдержки падает (рис. 2.1).

Исследования, выполненные в НИИЖБ и других организациях, показали, что зависимость прочности серы от температуры и времени выдержки после изготовления имеет иной характер.

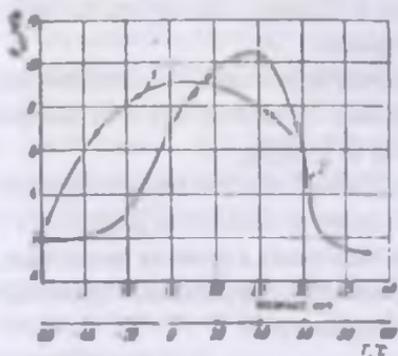


Рис. 2.1. Кинетика изменения прочности серы в зависимости от возраста (1) и температуры (2) образцов

Сера – элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 16 и атомной массой 32,06. Электронная структура серы $1S^22S^22P^63S^23P^6$ (по Меньковскому М.А.) и $1S^22S^22P^63S^2P^4$ (по Бусеву А.И.) близка к структуре инертного газа Ar, в связи с этим она проявляет резко выраженные металлоидные свойства. В природе сера встречается в виде четырех изотопов ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S , распространенность каждого из них равна соответственно: 95; 0,18; 0,750; 4,215 и 0,017%.

Физико-технические характеристики серы приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Физико-технические характеристики технической серы

| Показатель | Температура, °С | | |
|--|-----------------|-------------|------------|
| | 20 | 122 | 150 |
| Плотность, г/см ³ | 2,1 | 1,96...1,99 | 1,6...1,81 |
| Прочность, МПа: при сжатии при изгибе | 18...20 | - | - |
| | 5...7 | - | - |
| Модуль упругости, МПа·10 ³ | 13...14 | - | - |
| Микротвердость, МПа | 710...720 | - | - |
| Коэффициент температурных деформаций, 10 ⁻⁶ /°С | 5,7 | 11,8 | 163 |
| Теплопроводность, Вт/(м·°С) | 0,27 | 0,13 | 0,14 |
| Вязкость, Па·с·10 ⁻³ | - | 11...12 | 6,5...7 |
| Поверхностное натяжение, Н/см·10 ⁻⁵ | - | - | 0,055 |

Чистая сера не ядовита. Прием ее во внутрь небольших количеств способствует рассасыванию нарывов.

В электронной оболочке атома серы в основном невозбужденном состоянии имеются 2 неспаренных электрона, что обуславливает образование молекул состава H_2S , SJ_2 , SCL_2 , SF_2 , S_2Cl_2 .

Наличие вакантных d-ячеек обуславливает образование соединений типа SCL_4 , SF_4 , молекулы которого возникают в результате p^3d – гибридизации с учетом промотирования p-электрона в одно из вакантных d-состояний. Для образования молекул SF_6 или S_2F_{10} происходит промотирование не только p-, но и s-электрона /145/.

Элементарная сера обладает способностью образовывать большое число различных аллотропных модификаций. В настоящее время установлено существование большого числа таких форм. Это объясняется высокой способностью атомов серы соединяться друг с другом с образованием кольцевых или цепных молекул. Физические и химические свойства серы в значительной степени определяются ее аллотропным составом.

Термин «аллотропы» ввел в 1841 г. Берцелиус для различных форм, в которых может существовать элементарная сера.

Известно, что различие аллотропных форм серы вызвано различными способами построения атомов в молекуле и образования из молекул серы надмолекулярной структуры аморфной или кристаллической /146/.

Из совпадения физических и механических свойств, морфологических структурных характеристик полимерной серы и невулканизированного каучука можно сделать вывод, что надмолекулярная структура полимерной серы аналогична структуре невулканизированного каучука /147/. Так же как и каучук, полимерная сера является аморфным слабо кристаллизующимся в обычных условиях полимером. Кристаллизация полимерной серы подчиняется общим законам кристаллизации гибкоцепных полимеров и никогда не достигает 100%, т.е. полимерная сера является аморфно-кристаллическим полимером.

При построении в молекулу атомы серы могут образовывать замкнутые циклы и неразветвленные цепи. Число атомов, как в цикле, так и в цепях может быть произвольным. Средняя длина полимерных цепей может достигать до 10^6 атомов серы.

Различия между кольцом и цепью проявляются в химической активности а также в физических свойствах, например, в цвете. Все известные соединения имеют желтый оттенок. Путем теоретических расчетов доказано, что при увеличении длины цепи полоса сдвигается в инфракрасную область. В соответствии с этим полимерная сера большой молекулярности

сы должна иметь цвет близкий к черному. Однако реальная полимерная сера имеет желтую окраску и поглощает в ультрафиолетовом спектре.

Данные объяснения аномалии цвета полимерной серы приводят к выводу об отсутствии в жидкой и твердой полимерной сере открытых полимерных цепей со свободными радикалами, что противоречит экспериментальным данным по парамагнетизму расплава серы. Действительно было установлено, что концентрация свободных радикалов в расплаве серы при 200°C составляет 10^{-5} моль/л.

Стабильность циклических молекул серы при нормальных условиях определяется сравнением длины связи, валентного угла и двухгранного угла, т.е. определяется напряженностью цикла.

В течение последнего столетия сера исследовалась многими учеными, при этом был синтезирован ряд новых аллотропов серы. В настоящее время известно, что сера имеет необычайную молекулярную структуру и что физические и химические свойства твердой серы зависят от ее температурной предыстории. Однако многие аллотропы серы были открыты в то время, когда молекулярная структура и природа химических связей еще не были известны.

Несмотря на появление в литературе большого числа работ, посвященных аллотропным превращениям серы, номенклатура аллотропных форм серы до сих пор является крайне запутанной. Это объясняется тем, что многие исследователи получили в условиях проводимого эксперимента образцы серы с неизвестными ранее свойствами и полагали, что получили новые аллотропные формы. Так, только для циклооктасеры (S_8) в литературе описано свыше 20 аллотропных форм. Наиболее близкой по стабильности к S_8 является циклододекамера (S_{12}), полученная Шмидтом и Вильгельмом /150, 151/. Температура плавления S_{12} составляет 148°C , а растворимость в CS_2 в 150 раз меньше растворимости циклооктасеры.

В действительности же многие из них представляют собой смесь различных аллотропов. Кроме того, многие аллотропные формы существуют в различных и изомерных состояниях, что затрудняет их идентификацию. Так, только аллотропная форма S_4 (сера Атена) может образовать 7 изомеров, которые характеризуются различной стабильностью.

Следует отметить, что почти каждая из вновь «открытых» аллотропных форм получала новое название, например α -сера, β -сера, γ -сера и др. Отсутствие согласованности в работе исследователей разных стран привело к тому, что одинаковые аллотропные формы в ряде случаев были описаны под разными названиями и, наоборот, различные аллотропы — под одинаковыми.

Примером случайного или умышленного изменения наименования является аллотроп S_n , который один имеет несколько синонимов: S_j , S_x , S_n , S_y и т.д.

Подробный список названий синонимов и других данных приведен в другой статье Мейера /152/.

Попытки упорядочить номенклатуру аллотропных форм серы /87/ не были особой ясности. Учитывая работы Маркова В.В. /153/, представляется целесообразным для простоты изложения разбить аллотропные формы серы на три группы: аллотропные формы циклооктасеры, полимерной серы и жуточные.

Циклооктасера может образовывать три кристаллические аллотропные формы. Наиболее устойчивой при нормальных условиях является ромбическая (α -сера). Она стабильна при температуре ниже $95,5^{\circ}\text{C}$ (температура плавления при быстром нагреве $112,8^{\circ}\text{C}$). Элементарная ячейка ее кристалла состоит из 16-ти молекул S_8 . Кристаллы α -серы имеют несовершенную поверхность, жирный на изломе и алмазный на гранях блеск. Обычно они небольшие — от долей миллиметра до нескольких сантиметров, плотность $2069...2070 \text{ кг/см}^3$. Природная сера практически полностью состоит из α -серы.

При температуре $94,4...95,5^{\circ}\text{C}$ α -сера начинает переходить в моноклинную модификацию (β -сера). Переход из α - в β -модификацию может занимать от нескольких минут до нескольких часов. Поэтому при быстром нагреве ромбической серы она не успевает перейти в моноклинную и расплавляется при $112,8^{\circ}\text{C}$. При охлаждении расплава образуется β -модификация.

Элементарная ячейка кристаллов β -серы состоит из шести молекул S_8 , и все кристаллы моноклинной сингонии, кристаллы β -серы легко растут преимущественно в одном направлении, поэтому имеют игольчатую форму. При комнатной температуре образовавшиеся иглы сохраняют свою форму, но постепенно превращаются в конгломерат микроскопических кристалликов серы. Температура плавления β -серы равна 119°C . Плавление кристаллов β -серы сопровождается значительным увеличением объема (около 15%). Плотность β -серы 1960 кг/м^3 .

Третьей кристаллической модификацией циклооктасеры является моноклинная γ -сера. Ее элементарная ячейка состоит из четырех молекул S_8 . Плотность γ -серы 2190 кг/м^3 .

Таким образом, все три модификации — молекулярные кристаллы, отличаются друг от друга числом циклических молекул S_8 в элементарной ячейке кристалла.

Структура циклооктасеры характеризуется поворотным углом 90° , (что соответствует минимальной энергии вращения вокруг S-S — связи) и, следовательно, минимальной энергией напряжения кольца /153/. β -циклооктасера является наиболее стабильной из всех известных

структур серы. Аллотропным превращениям циклооктасеры посвящены работы [154, 155].

У серы ярко выражена способность образовывать цепи атомов. В кристаллических формах сера и в ее паре в виде изогнутых колец содержатся молекулы S_8 .

Полимерная сера — простейший неорганический полимер цепочной структуры. То, что полимерная сера является кристаллическим аллотропом серы, было установлено в 1936-1938 гг. Оказалось, что нерастворимая сера, полученная при гидролизе монохлорида серы водой по реакции сернистого газа с сероводородом, а также закаленных расплавов серы, дает порошкограмму, характерную для кристаллического вещества, очень сходную с порошкограммой ромбической серы. На этом основании был сделан вывод, что нерастворимая сера представляет собой мелкие кристаллики ромбической серы, покрытые защитной пленкой окиси, которая предохраняет их от растворения.

Другие авторы, исследуя нерастворимую серу, полученную из резкоохлажденных расплавов серы, наряду со сходством дифракционных картин ромбической и нерастворимой серы обнаружили, что каждой из этих модификаций присущи и свои специфические линии: для ромбической серы 2,62; 1,823; 1,457; 1,279 Å; для нерастворимой 2,99; 1,461; 1,301; 1,295; 1,287 Å. Исходя из полимерной природы нерастворимой серы, указанные исследователи объясняют сходство дифракционных картин ромбической и нерастворимой серы наличием в обоих случаях плотно упакованных спиралей, имеющих по восемь атомов в витке. Поэтому элементарная ячейка полимерной серы должна иметь ромбическую симметрию /13/.

Механические свойства серы существенно зависят от ее аллотропного состава, так разницу в пределе прочности на разрыв 12,65 и 43,18 кг/см² для различных образцов некоторые авторы относят за счет присутствия в образцах полимерной серы.

Интересные результаты получены при определении содержания полимерной серы в низкотемпературной области расплава. В качестве исходного материала использовалась сера «критекс», содержащая 92,5% полимерной серы. После плавления образцы выдерживались при температурах 130, 140, 150 и 160°С в течение 5, 10 и 20 мин. (табл. 2.2).

Ее молекулярная масса может изменяться в очень широких пределах ($10^4 \dots 10^7$) в зависимости от условий получения. Это косвенно подтверждается результатами измерений электронного резонанса и статической магнитной восприимчивости расплава серы. Степень полимеризации серы зависит от температуры, продолжительности нагревания, а также содержания и природы примесей. Так, добавление к расплаву серы щелочных металлов, играющих роль концевых групп линейных молекул полимера, приводит к уменьшению

молекулярной массы и вязкости расплава /156/. Обычно такая цепочечная макромолекула содержит от 1000 до 10000 атомов серы. Плотность полимерной серы 1920 кг/м³.

Таблица 2.2

Содержание полимерной серы в расплаве

| Время выдержки образцов | 130°C | 140°C | 150°C | 160°C |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Сразу после плавления | 4,4 | 7,0 | 7,3 | 9,7 |
| 5 мин | 4,5 | 7,9 | 8,4 | 10,8 |
| 10 мин | 4,5 | 5,7 | 8,0 | 11,4 |
| 20 мин | 5,0 | 7,8 | 8,2 | 9,4 |

Наиболее достоверные данные о структуре макромолекул серы получены Принсем с сотрудниками /157/, согласно которой по предложенной ими модели, макромолекула полимерной серы имеет форму цилиндрической спирали: три витка спирали с периодом 1,37 нм, содержат 10 атомов серы. Видимо, для полимерной серы характерны спирали как левого, так и правого вращения.

В зависимости от условий получения полимерная сера может образовывать две кристаллические модификации μ и ω /158/, которые кристаллизуются в гексагональной сингонии. При этом сделано предположение о влиянии молекулярной массы полимерной серы на образование той или иной кристаллической модификации.

Полимерная сера нерастворима в органических растворителях: сероуглероде, бензоле, толуоле, тетрахлоруглероде, а также каучуке, поэтому ее называют нерастворимой серой.

В настоящее время тип пространственной группы кристаллических модификаций полимерной серы установлен не твердо. Это объясняется тем, что монокристаллы полимерной серы до сих пор не получены.

Образование μ - и ω -кристаллических модификаций, видимо, связано с различным механизмом кристаллизации. Если молекулярная масса полимерной серы больше некоторого критического значения, кристаллизация идет по механизму «складывания» цепей, и образуется μ -модификация. Если молекулярная масса меньше критического значения, кристаллизация протекает по механизму «вытянутых» цепей, и образуется ω -модификация.

Аморфная пластическая форма S_{11} , образуется при резком охлаждении серы и состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей.

Кроме того, при резком охлаждении расплава все упомянутые аллотропы могут существовать в твердом виде, но так как стабильность этих молекул различная, то с различной скоростью нестабильные аллотропы серы переходят в стабильные, этот процесс может продолжаться годами.

Существование пластической серы позволяет предположить, что в свободном состоянии она может образовывать цепочки с огромным числом атомов.

Полиморфизм полимерной серы может быть вызван двумя причинами: либо конформационным различием макромолекул μ - и ω -модификаций, либо различным способом упаковки макроцепей одной и той же структуры. Инфракрасные спектры μ - и ω -модификаций в области от 400 до 50 см^{-1} и спектры комбинационного рассеяния в области 650...150 см^{-1} идентичны. Поэтому, очевидно, образование двух кристаллических модификаций нельзя объяснить конформационным различием макромолекул.

Деполимеризацию полимерной серы в ромбическую можно предотвратить путем вулканизации ее в присутствии фосфора или мышьяка. При вулканизации неорганический каучук полимерной серы переходит сначала в резиноподобный материал, а затем в сшитый полимер и, наконец, в полимерное тело.

К промежуточным аллотропным формам относятся следующие: S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 , S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} , S_{18} , S_{20} , полученные к настоящему времени в чистом виде. При этом нельзя не учитывать возможность существования аллотропов S_{23} - S_{33} , также, очевидно, относящихся к этой группе.

Промежуточные аллотропы обладают одним общим свойством – они переходят в ромбическую модификацию циклооктасеры через стадию полимерной серы. Так, циклогептасера S_7 плавится при температуре 39°C и полимеризуется при температуре 40...50°C. При переходе полимерной серы в циклооктасеру при нагревании, очевидно, также образуются промежуточные аллотропные формы.

Рассматривая аллотропные превращения, необходимо обратить внимание на то, что расплавы элементарной серы содержат практически все аллотропные формы. Соотношение этих структур в расплаве определяется в основном его температурой.

Так, в расплавах при температуре 150°C содержится 14...20% колец со средним числом атомов 17,6, а при температуре 160°C – 23...30%. Содержание полимерной серы в расплаве становится заметным при температуре выше 150°C, достигая максимального значения при 230...320°C (30...40%). Это ведет к тому, что свойства того или иного образца элементарной серы (темпе-

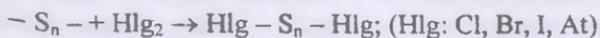
рагура плавления, затвердевания и т.д.) в значительной мере определяются предварительным тепловым воздействием на него.

Аномальное поведение расплава серы объясняется изменением молекулярной структуры и взаимным превращением ее модификаций, происходящих при нагревании. Эту мысль высказали в 1935 г. D. Waiten, J. Burwell после того, как методом рентгеновского анализа они показали, что молекулы S_8 модификаций серы представляют кольца, содержащие 8 атомов, которые при повышении температуры разрываются, образуя длинные перепутанные цепи, являющиеся причиной повышения вязкости расплава.

R. Ewell, H. Eying путем расчетов на основе опытных величин вязкости подтвердили присутствие циклооктасеры в расплаве при $t > 160^\circ\text{C}$. Это позволило R. Bacon, R. Fanelli на основании исследований вязкости серы сформулировать гипотезу, объясняющую аномалию вязкости расплава, согласно которой жидкая сера при определенной температуре представляется равновесная система $S_8 \leftrightarrow S_n$ (цепь).

Вблизи точки плавления преобладают молекулы S_8 , которые при $t > 160^\circ\text{C}$ разрываются, образуя цепочки с максимальной длиной при 187°C . Выше этой температуры снижение вязкости свидетельствует о том, что повышение температуры быстро укорачивает длину цепей, до тех пор, пока при температуре плавления не будут преобладать короткие цепочки. Как свидетельство равновесия системы $S_8 \leftrightarrow S_n$ R. Bacon, R. Fanelli привели результаты определения вязкости серы при нагревании и последующем охлаждении расплава. Они показали, что кривые вязкости практически совпадают и не зависят от скорости нагрева и охлаждения, а также термической предыстории. Это свидетельствует о том, что равновесие не зависит от направления нагрева и, что полимеризация и деполимеризация происходят быстро по одной и той же температурной кривой. Если бы вязкость зависела от скорости нагрева, то следовало ожидать большого разброса максимума значений вязкости, что опытами подтвердилось. Было установлено, что при повышении температуры до 187°C при различных скоростях нагрева расплава получаются идентичные значения величин максимальной вязкости.

Образование свободных радикалов в расплаве серы при $t > 160^\circ\text{C}$ подтверждено и химическим путем. Ниже этой температуры, когда сера находится главным образом в виде восьми членных циклов, добавление к расплаву галогенов или H_2S не изменяет его вязкости. Однако при $t > 160^\circ\text{C}$ добавление галогенов значительно снижает вязкость. По мнению R. Bacon, R. Fanelli, это обусловлено взаимодействием бирадикалов полимерной серы с галогенами, что приводит к обрыву цепей:



А. Tobolsky, E. Eisenberg установили, что расплав в интервале 160...200°C представляет собой обратимую систему циклооктасеры S_8 и высокополимерной полицепной серы. При увеличении температуры расплава до 300°C происходит увеличение длины эластичных цепей, т.е. отмечается сдвиг равновесия $S_8 \leftrightarrow S_n$ в сторону образования полимерной серы. После охлаждения расплава до комнатной температуры полимерная модификация может быть отделена от S_8 и других низкомолекулярных форм обработкой расплава CS_4 .

Важным свойством расплава полимерной серы является ее переход в пластическое состояние. Этот процесс реализуется при мгновенном охлаждении до $\theta_{\text{пл}} + 20^\circ\text{C}$ расплава, нагретого до 200...250°C.

А. Tobolsky установил, что сера при этом переходит в так называемое «резиноподобное» состояние вследствие пластифицирующего влияния сравнительно устойчивой жидкой серы S_8 на смесь полимерных молекул. При резком охлаждении нагретой до 200...250°C равновесной смеси полимерной и циклооктасеры, последняя существует в жидком состоянии и оказывает пластифицирующее действие. При медленном охлаждении расплава происходит его твердение. Это явление объясняется не распадом макромолекул полимерной серы, а переходом жидкой серы S_8 в ромбическую кристаллическую структуру. Следовательно, в зависимости от способа охлаждения расплава полимерной серы, она может существовать в виде резиноподобного или твердого состояния. Следует отметить, что высокомолекулярная модификация серы при нагреве до 75°C превращается в стекловидную массу.

Механические свойства твердого расплава могут быть изменены путем управления аллотропическими кристаллическими модификациями серы посредством регулирования температуры серы в жидкой и твердой фазах во времени. Так, предложен способ изготовления строительных изделий /159/, заключающийся, с целью повышения прочности изделий, в приготовлении смеси, содержащей серу, наполнитель, заполнитель и пластификатор, разогрев до 140...150°C, формование с уплотнением и естественное охлаждение, причем охлаждение осуществляют со скоростью 10...15°C/ч до достижения 96°C по всему объему изделия.

Установлено, что степень полимеризации серы в расплаве можно регулировать температурой, продолжительностью нагрева, видом и количеством веществ, стабилизирующих серу в полимерной форме. Получение полимерной серы 100% чистоты с технологической точки зрения энерго- и трудоемкий процесс. С целью получения эффективного модифицированного связующего с высокой коррозионной стойкостью и физико-механическими характеристиками, особенно прочностью на растяжение и ударной вязкостью по сравнению с известными на основе кристаллической серы, как показали исследования, достаточно иметь материал с частичным содержанием полимер-

ной модификации. В этом случае следует рассматривать затвердевшую серу как композиционно неоднородный материал, в котором кристаллические аллотропы выполняют роль структурообразующего наполнителя, а полимерная сера – связующего. Свойства такого материала будут зависеть от их соотношения в расплаве.

Структура расплава может быть сохранена при его быстром охлаждении, например, жидким азотом. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что многие аллотропные формы крайне нестабильны и легко переходят в другие формы. Методы «закаливания» расплавов и особенно последующего разделения аллотропов в настоящее время разработаны недостаточно и поэтому данные о количественном содержании тех или иных аллотропных форм в расплаве трудно рассматривать в качестве достоверных.

Важно отметить, что структура аллотропной формы оказывает большое влияние на ее реакционную способность. Например, скорость реакции S_8 с трифенилфосфином в среде бензола при температуре $7,35^\circ \text{C}$ выше, чем при взаимодействии S_8 . Скорость же реакции полимерной серы с трифенилфосфином оказалась столь большой, что не удалось измерить [160].

Тепловой эффект реакции серы с органическими соединениями – каучуками – также зависит от аллотропной формы. Поэтому изучение аллотропных форм серы может в перспективе открыть пути для дальнейшей интенсификации химических процессов.

Равновесный молекулярный состав твердой и жидкой серы в тройной точке не совпадает. Расплав ее вблизи тройной точки состоит в основном из восьми атомных циклических коронобразных молекул. Жидкую серу, состоящую только из таких молекул, изображают как S_8 . В расплаве S_8 всегда содержит некоторое количество молекул серы S_n , природа которой окончательно не установлена. Согласно данным Кребса, S_n представляет собой смесь циклических молекул с числом атомов от 6 до 12. Согласно [161, 162] S_n является геометрическим комформером молекул S_8 : S_n ведет себя по отношению к S_8 как примесь и вызывает понижение ее точки плавления. В зависимости от температурного режима обработки образца серы содержание S_n в ней может колебаться от 0 до 4,5 мол.%, а температура плавления, соответственно, $119,3$ до $113,5^\circ \text{C}$. В расплаве серы протекает обратимая реакция мономерного перехода аллотропов серы $S_n \rightleftharpoons S_8$, а в твердой фазе – необратимая реакция $S_n \rightarrow S_8$.

Пластическая сера представляет собой смесь практически всех аллотропных форм, которые в момент ее образования находятся в аморфном состоянии. Пластическая форма аморфной серы образуется при резком охлаждении жидкой серы. Пластическая сера обладает замечательными каучукообразными свойствами: при растяжении ее длина может увеличиться в 10 раз.

При резком быстром охлаждении серы равновесие не успевает сместиться и в затвердевшей массе содержатся молекулы с различным числом атомов.

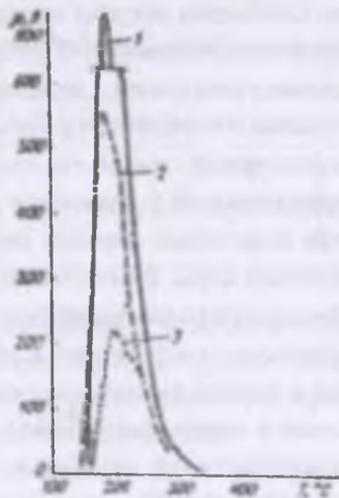
145. При плавлении сера переходит в желтую легкоподвижную жидкость, диаграмма состояния серы схематически представлена на рис. 2.2.



Кривая АБ характеризует изменение давления паров ромбической серы. Эту кривую можно продолжать в область моноклинной серы по кривой БН; БД – линия превращения ромбической серы в моноклинную. Точка Б является точкой тройного равновесия ромбической, моноклинной и парообразной серы. Точка В – тройного равновесия моноклинной, жидкой, парообразной серы. Кривая ВГ характеризует изменение температуры кипения жидкой серы; она может быть продолжена до точки Н. Точка Д характеризует тройное равновесие ромбической, моноклинной и жидкой серы: линия МБ-БН – метастабильное давление паров моноклинной серы. Все пунктирные кривые отражают превращения серы в метастабильной области.

Рис. 2.2. Диаграмма состояния серы (температура в К).

Известно [163], что температурная зависимость вязкости расплава серы имеет ярко выраженную аномалию (рис. 2.3).



1 – по Бэкону и Фанелли; 2 – по Ратиньянцу; 3 – по Феру и Мак Леоду

Рис. 2.3. Зависимость вязкости расплава серы от температуры

Бэкон и Фанелли, исследуя вязкость серы высокой чистоты обнаружили, что вязкость расплава серы при нагревании падает от 0,11П при 117°C до 0,066П при 154°C. При 155°C вязкость расплава резко возрастает и в дальнейшем нагревании продолжает увеличиваться, достигая максимума 1000П при 190°C, после чего довольно быстро снижается. Внезапное обильное увеличение вязкости жидкой серы выше 160°C объясняется реакцией равновесной полимеризации серы и предполагается, что величина вязкости некоторым образом зависит от длины цепи. При нагревании расплава вследствие термического распада связи, циклооктасера переходит в катенооктасеру. При 159°C концентрация катенооктасеры столь велика, что способна спонтанно полимеризоваться с образованием макромолекул серы. Вязкость при нагревании от 159 до 190°C возрастает, потому что повышается концентрация полимера в расплаве. При дальнейшем повышении температуры выше 190°C общая молекулярная масса полимерной серы уменьшается из-за термодинамической неустойчивости длинных цепей при этих температурах. Поэтому, хотя концентрация полимера в расплаве и продолжает увеличиваться, вязкость, определяемая длиной молекул в большой степени, чем их концентрацией, снижается.

Реакция превращения циклооктасеры в линейный полимер возможно, если она протекает с уменьшением свободной энергии, т.е. если запас свободной энергии циклооктасеры превышает запас свободной энергии полимерной серы, что означает большую термодинамическую устойчивость полимерной серы в условиях реакции. Свободная энергия уменьшается с понижением энтальпии и повышением энтропии системы S. В процессе превращения циклооктасеры не возникают новые типы связей и не изменяется их число. Поэтому изменение энтальпии в процессе определяется только разностью в напряженности циклооктасеры и полимерной серы. А так как тепловой эффект реакции полимеризации серы отрицательный и изменение энтальпии положительное, можно сделать вывод, что происходит переход ненапряженного цикла в напряженный линейный полимер серы. Именно этот факт определяет область термодинамической стабильности полимерной серы.

При достижении критической температуры в расплаве серы наряду с вязкостью резко изменяются и другие физико-химические свойства. При исследовании теплоты переходов и теплоемкостей [164, 165] был обнаружен резкий максимум на кривой теплоемкости, который хорошо локализован в точке отвечающей температуре $159 \pm 0,1^\circ\text{C}$. При этой же температуре наблюдается резкое изменение таких термодинамических свойств как термическое расширение и сжимаемость.

На основании рассмотренных экспериментальных данных, используя обобщенную термодинамическую теорию устойчивости /166/, В.К. Семенов и Е.Д. Солдатов доказали, что переход серы в полимерное состояние является фазовым переходом мезо-фазного типа /167/ и носит такой же флуктуационный характер, как критические переходы в системах жидкость-пар, кристаллических полимерах и других системах.

Процесс полимеризации серы протекает по радикальному механизму, доказательством которого являются парамагнитные свойства расплавов серы, свидетельствующие о большой концентрации не спаренных электронов /168-174/. Установлено /170/, что парамагнетизация расплава серы возрастает с температурой и при 200°C концентрация свободных радикалов составляет 10^{-5} моль/л.

Предполагается, что электроны с не спаренными спинами находятся на обоих концах макромолекулы серы, т.е. полимерная молекула серы в расплаве является бирадикалом.

Исследуя удельную теплоемкость жидкой серы в диапазоне температур 120...420°C, Браун и Меллер /110/, используя предположение о простом термодинамическом равновесии, мономер-полимер серы, определили температурную зависимость содержания полимерной серы в расплаве (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Температурная зависимость содержания полимерной серы

| T, °C | 120 | 140 | 160 | 165 | 170 | 190 | 210 | 260 | 300 | 360 | 400 | 440 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Содержание полимерной серы, % | 6,8 | 7,0 | 9,8 | 14,7 | 18,9 | 30,9 | 40,0 | 52,1 | 55,8 | 57,7 | 58,0 | 58,2 |

Эти результаты, по крайней мере, в области температур до 200°C удовлетворительно совпадают с результатами других авторов, которые определили непосредственно содержание полимерной серы в резко охлажденных расплавах методом экстракции растворимой серы.

Как было отмечено ранее, при 120°C вязкость чистой серы составляет 0,011 Па·с. С увеличением температуры вязкость жидкой серы вначале уменьшается, достигая минимума при 155°C – 0,0065 Па·с. Начиная с 158°C, 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 и при 400°C она снова становится легкоподвижной ($0,16 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Указанные переходы вязкости серы обусловлены изменением строения ее молекул: в интервале $120\text{...}155^{\circ}\text{C}$ жидкая сера состоит из восьми атомных и кольцевых молекул, которые при $155\text{...}160^{\circ}\text{C}$ начинают разрываться, переходя в открытые цепи; дальнейшее нагревание выше 190°C ведет к уменьшению средней длины таких цепей.

Следует отметить, что при температуре, соответствующей минимальной вязкости, наблюдается нарушение монотонности изменения поверхностного натяжения и поверхностной энергии жидкой серы при различной температуре.

Значение поверхностного натяжения жидкой серы на границе с воздухом от температуры колеблется в пределах $0,061\text{...}0,037 \text{ н/м}$, а поверхностная энергия — $640\text{...}460 \text{ Дж/моль}\cdot 10^7$, соответственно, в интервале температур $100\text{...}400^{\circ}\text{C}$.

Значения поверхностного натяжения жидкой серы на границе с воздухом от температуры колеблется в пределах $0,061\text{...}0,037 \text{ н/м}$, соответственно, в интервале температур $100\text{...}400^{\circ}\text{C}$.

Плотность жидкой серы при повышении температуры от 120 до $444,6^{\circ}\text{C}$ уменьшается от 1810 до 1600 кг/м^3 , что объясняется перегруппировкой атомов серы в молекулах и образованием молекул с меньшим числом атомов.

При 160°C происходит интенсивное образование полимерных цепочек серы, что и обуславливает повышение вязкости расплава. Дальнейшее увеличение температуры вызывает рост доли S_n в жидкой сере, однако длина цепочек при этом уменьшается и вязкость понижается. Наличие коротких нестабильных цепочек является причиной необычно высокой активности серы в присутствии органических соединений даже в ничтожной концентрации. Присутствие в расплавленной сере S_x -формы существенно не влияет на ее свойства. Чем выше температура расплавленной серы, тем больше в ней молекул S_8 и меньше молекул S_8 .

Во всех жидких и твердых состояниях сера диамагнитна (в ряду элементов она стоит между мышьяком и бромом) с атомной магнитной восприимчивостью $15,6\cdot 10^6$ (в интервале от -170 до 200°C). Молекула S_2 в парах парамагнитна. При трении сера электризуется отрицательно. Чистая сера обладает низкой электропроводностью и является хорошим изолятором.

В сочетании с высокой химической стойкостью эти уникальные характеристики позволяют более широко применять серные бетоны в цехах электролиза цветных металлов в строительных конструкциях, которые способствуют резкому снижению блуждающих токов и электро-коррозии арматуры. В электротехнической промышленности полимерсерные бетоны могут применяться

как конструкционные материалы, обладающие высоким электросопротивлением (кабельные муфты, электрощитовые распределительные доски и коробки-изоляторы).

Среди множества соединений серы с галогенами наибольший практический интерес представляет гексафторид серы SF_6 .

Гексафторид серы – тяжелый газ без запаха и цвета, не ядовит и не горюч. В отличие от большинства галогенидов характеризуется исключительной химической инертностью, обусловленной его структурой: 6 атомов фтора образуют правильный октаэдр вокруг атома серы с расстоянием $F \leftrightarrow S$, равным 15,7 нм. Относительная плотность газообразного SF_6 (по отношению к воздуху) 5,107 при 20°C. При атмосферном давлении SF_6 не сжижается, термически устойчив до 800°C. Термические параметры SF_6 : $T_{кр}=45,5^\circ C$, $P_{кр}=3,8$ МПа. Теплота образования $\Delta H^\circ_{20}=-1096,2$ кДж/моль.

Гексафторид серы мало растворим в воде, не реагирует не только с ней, но и с кислотами или щелочными растворами. При температуре красного каления он реагирует со стеклом.

Получают гексафторид серу путем сжигания серы в атмосфере фтора. Он находит широкое применение в качестве газообразного изолятора для высоковольтных установок.

При плавлении серы с фосфором в атмосфере CO_2 в зависимости от состава исходной смеси получают P_4S_3 , P_4S_7 или P_2S_5 (P_4S_{10}).

Твердость элементарной серы по шкале Мооса 1,5...2,5. Сера относится к хорошим изоляторам тепла, теплопроводность которой меняется от 0,276 до 0,155 Вт/(м·С) в интервале температур 12...96° С. Электросопротивление серы $10^{16} \dots 10^{17}$ Ом·см. Механические свойства серы существенно зависят от температурно-временной предыстории.

Твердую серу нельзя рассматривать, как однородный материал и в большей степени следует считать композиционным материалом, в котором часть аллотропов выполняет роль наполнителя, а другая часть аллотропов – связующего.

Горит сера при температуре 280°C (в кислороде) и 360°C на воздухе. Кипение серы происходит при 444,6° С.

Удельная теплоемкость серы в интервале температур 25...120°C составляет 22...25,34 Дж/(г·°С).

Сера отличается незначительной теплопроводностью, зависящей от структуры, формы и крупности кристаллов. Коэффициент теплопроводности λ ромбической твердой серы в интервале 20...95,6°C изменяется линейно от 0,235 до 0,186 ккал/(м·ч·°С), снижаясь на 21%. Для моноклинной серы при 100°C λ составляет 0,134...0,143 ккал/(м·ч·°С). Для жидкой серы в интервале 115...210°C λ изменяется от 0,113 до 0,136 ккал/(м·ч·°С).

Теплота плавления серы 11,9 ккал/кг. Теплота испарения 68,6 ккал/кг.

Элементарная сера химически активна и взаимодействует почти со всеми элементами, за исключением азота, йода, золота, платины и инертных газов.

При комнатной температуре во влажном воздухе сера слабо окисляется образованием следов SO_2 . В воде сера практически нерастворима.

При взаимодействии серы с металлами образуются сульфиды. При комнатной температуре сера соединяется со щелочными и щелочноземельными металлами.

Серa взаимодействует с кислотами, не обладающими окислительными свойствами, растворяется в концентрированной H_2SO_4 , а с разбавленной HNO_3 не реагирует.

Мелкодисперсная сера взаимодействует со щелочами при комнатной температуре с образованием полисульфидов и тиосульфатов.

2.2. Теоретические основы процесса полимеризации серы

Сравнительно завершённую теорию полимеризации жидкой серы разработал G.Gee в 1952г., предложив, что расплав выше 159°C представляет смесь циклических молекул S_8 и цепочек катеносеры. Им показано, что распределение по размерам цепей в полимерной сере соответствует общим законам Флори для полимерных гомологов:

$$C_i = W_c / 32 P^2 (1 - 1/P)^{i-1}, \quad (2.1)$$

где C_i – концентрация молекул, состоящих из i -атомов серы, моль/л;

P – номер средней длины цепей;

W_c – массовая концентрация полимера, г/л.

G. Gee установил зависимость массовой концентрации полимерной составляющей расплава и степени полимеризации от температуры.

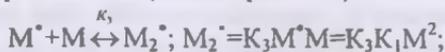
Позже A.Tobolsky, A.Eisenerg выдвинули общую теорию, пригодную для температур как выше, так и ниже переходных и фактически предсказывающую переход циклооктасеры в линейный полимер. Используя 2 константы равновесия, термодинамика равновесной полимеризации может быть представлена в виде двух ступеней:

первая – реакция инициирования (разрыв колец)



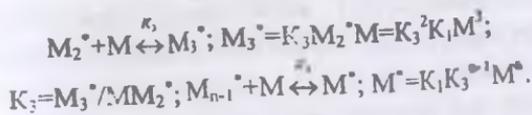
где K_1 – константа реакции инициирования, равная $K_1 = \text{M}^* / \text{M}$;

вторая – реакция роста цепи (полимеризация)



где K_3 – константа реакции роста-деполимеризации, равная $K_3 = \text{M}_2^* / \text{M} \text{M}^*$.

Далее



Общая концентрация полимерных молекул:

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} M_n^* = K_1 M [1 + (K_3 M)^2 + \dots] = K_1 M / (1 - K_3 M); \quad (2.3)$$

Общая концентрация мономерных сегментов (единиц S_8), включенных в полимер:

$$W = \sum_{n=1}^{\infty} n M_n^* = K_1 M [1 + 2K_3 M + 3(K_3 M)^2 + \dots] = K_1 M / (1 - K_3 M)^2; \quad (2.4)$$

Средняя степень полимеризации:

$$P = W/N = 1/(1 - K_3 M). \quad (2.5)$$

Применяя уравнение Ван-Гоффа к константам K_1 и K_3 , получено:

$$K_1 = 1,137 \cdot 10^5 \exp - (16,52/T) \quad K_3 = 10,43 \cdot 10^5 \exp - (15,96/T). \quad (2.6)$$

Используя эти константы А.Тобольский, А.Айзенберг описывают резкий переход мономерной серы в полимерную. Хотя эта теория достаточно точно описывает эксперименты Г.Гее, она содержит допущение, что число атомов в мономерных и полимерных молекулах может быть разным только 8. В дальнейшем это допущение было снято и получены следующие уравнения:

$$\text{средняя степень полимеризации } P = \frac{\sqrt{K_3 (S_8)_0^{-1}}}{K_1};$$

Экспериментальные измерения магнитной чувствительности и резонанса электронов в расплаве подтверждают оценку длин цепочек полимерной серы, выполненные Г.Гее при различных температурах. Эти данные, а также мономерная концентрация равновесия как функция температуры хорошо согласуются с расчетами согласно теории А.Тобольского-А.Айзенберга выше и ниже температур перехода.

Среднее число атомов в цепи полимерной серы, рассчитанное из спектров ЭПР и по статической магнитной чувствительности уменьшается с $3 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^3$ с ростом температуры от 200 до 350°C.

Д.Конингсбергер для теоретического описания полимеризационных равновесий в расплаве серы предложил в качестве исходных данных следующие реакции: $R \leftrightarrow [C_8]$; $K_1 = [C_8]/[R]$; $C_{i+1} \leftrightarrow C_i + C$; $K_2 = [C_i][C]/[C_{i+1}]$, где $[R]$ -

концентрация циклооктасеры; $[C_i]$ - концентрация бирадикальных цепей, держащих i -атомов серы; K_1, K_2 - константы равновесия. Допуская независимость констант от длины цепей и вводя параметра Флори $P = K_1/K_2[C_i]$, были получены уравнения для функции распределения мольных долей цепей, держащих i атомов (n_i) и степени полимеризации P_n :

$$n_i = (1 - P)P^i; \quad P_n = 1/(1 - P). \quad (2.7)$$

Ф. Тауро, Т. Виевиоровски рассматривают расплав серы как псевдорастоп, состоящий из растворенных в циклооктасере макромолекул. Исходя из известных соотношений для вязкости:

$$\eta = K(P)^b, \quad \eta = \eta_{sp}/W - aW, \quad (2.8)$$

где P - длина цепи;

a, K, b - константы;

η_{sp} - удельная вязкость;

W - концентрация полимерных молекул, можно получить:

$$\eta_{sp} = aW^2 + KWP^2; \quad \eta - \eta_0/\eta_0 = aW^2 + KWP^2; \quad P = [1/K(\eta - \eta_0/\eta_0 - aW)]^b. \quad (2.9)$$

Используя для констант значения $K = 1, b = 0,9$, была получена зависимость между вязкостью расплава и длиной цепи:

$$P = (\eta - \eta_0/\eta_0 W)^{1,1}, \quad (2.10)$$

где η_0 - вязкость циклооктасеры, определяемая по уравнению:

$$\ln \eta_0 = 42,64 - 6,74 \ln T. \quad (2.11)$$

Все рассмотренные теории полимеризации серы хорошо объясняют резкое возрастание вязкости расплава, начиная с критической температуры. Связывая это изменение с увеличением молекулярной массы полимерной цепи установлено, что ее масса достигает очень больших величин - 10^6 атомов. Это косвенно подтверждено по результатам измерений электронного резонанса и статической магнитной восприимчивости расплава серы.

Прямого метода определения молекулярной массы полимерной серы не существует в связи с тем, что она не растворяется во всех известных растворителях, а обычные методы определения молекулярной массы высокомолекулярных веществ неприемлемы. Оценить молекулярную массу

серы можно косвенным путем, используя зависимость между модулем упругости и молекулярной массой M , полученную Куном;

$$M = 3RT\rho/E, \quad (2.12)$$

где ρ – плотность высокоэластичного материала;
 R – газовая постоянная;
 T – температура, °К.

Молекулярная масса, определенная этим методом по измеренному модулю упругости шпички фосфором эластичной полимерной серы составила 18...73 тыс. атомов серы. Причем, эту величину следует считать приближенной, т.к. в опытах использовалась не чистая полимерная сера, а ее смесь с 60...70% ромбической.

Вышеописанные процессы образования полимерной серы нашли свое объяснение с точки зрения современных физико-химических представлений на природу вещества, процессы полимеризации, термодинамику и кинетику. Однако приведенные методы математического описания процесса полимеризации серы имеют в основном предположительный характер в связи с невозможностью точно контролировать рост цепей полимерной серы в процессе полимеризации.

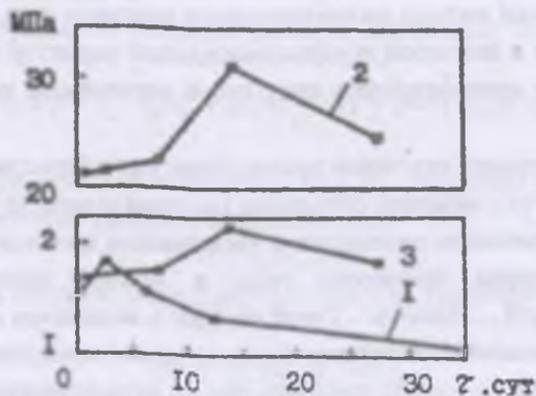
J.M. Dale исследовал основные прочностные характеристики серы в зависимости от возраста с момента остывания расплава в период 1...28 сут. Сделан вывод, что, прочность изменяется с увеличением времени и степени очистки серы. Пределы прочности серы в опытах составляли 7...15; $R_b = 40...46,8$; $R_{btb} = 3...38 \text{ кгс/см}^2$. Такой разброс в величинах объясняется наличием в сере примесей и влиянием времени кристаллизации серы. В более поздней работе он и A. Ludwig показали, что на механические свойства твердой серы значительное влияние оказывает аллотропическое состояние, соотношение и степень полимеризации. В опытах исследовалась сера торговых сортов, из которой выделялись кристаллические модификации S_α и S_β , аморфная, полимерная и их смеси. Образец серы S_α с $R_{bt} = 3,36 \text{ кгс/см}^2$ после введения S_β увеличил прочность до 42 кгс/см^2 . Увеличение R_{bt} установлено и для S_β с $R_{bt} = 4,2 \text{ кгс/см}^2$ при увеличении степени полимеризации и времени выдержки образцов. Так, у образцов с начальной прочностью $R_{bt} = 11,2 \text{ кгс/см}^2$ после 6 месяцев хранения R_{bt} увеличилась до 23 кгс/см^2 . Средняя величина R_b в опытах J.Dale составляла 231, $R_{btb} = 14 \text{ кгс/см}^2$. Механические свойства серы по данным работ приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Механические свойства серы, МПа

| Показатели | Форма образца | | |
|---|---------------|--------------|------------|
| | блок | отливка | волокно |
| Прочность при растяжении, R_m | 1,24...1,92 | 1,099 | |
| То же, резко охлажденный расплав | | 0,33...4,26* | |
| Прочность на сжатие, R_b | | 22,7 | |
| Прочность на растяжение при изгибе, R_{btb} | | 1,37 | 17,8...9,0 |
| Ударная прочность | 0,29...0,64 | | |
| Модуль упругости | | | 19,3...50 |

Исследования, проведенные Красюковым В.Ф., Елкиным Л.Н. и Лекмановым В.М. показали, что механические свойства серы существенно зависят от температурно-временной предыстории (рис. 2.4)



1 – прочность при растяжении; 2 – прочность при сжатии;
3 – прочность при изгибе

Рис. 2.4. Зависимость механических свойств серы от времени.

Анализ результатов исследований механических характеристик серы показывает, что структурные переходы, происходящие в твердой сере после остывания расплава в значительной мере изменяют ее физико-механические свойства.

* Более высокая прочность при растяжении резко охлажденного расплава объясняется наличием полимерной модификации

Исследования прочностных характеристик серы проводились на образцах из расплава, выдержанного при 150, 200 и 260°C на протяжении 0,5ч. и испытывались в возрасте 1, 3, 7, 14, 28 сут. и 6 месяцев. Охлаждение образцов серы I и II проходило на воздухе, III и IV – в воде при 15°C. Результаты испытаний приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Прочностные характеристики серы в зависимости от возраста образцов и режима охлаждения*

| Серия | Предел прочности на сжатие, в МПа в возрасте, сут. | | | | | |
|-------|--|------|------|------|------|------|
| | 1 | 3 | 7 | 14 | 28 | 180 |
| I | 16,3 | 19,6 | 20,4 | 22,8 | 21,2 | 19,2 |
| | 19,7 | 21,5 | 26,3 | 29,8 | 28,1 | 25,9 |
| II | 14,3 | 15,8 | 16,5 | 18,6 | 18,2 | 17,6 |
| III | 11,8 | 12,9 | 13,5 | 15,1 | 16,0 | 16,2 |
| IV | 9,0 | 10,5 | 11,2 | 12,8 | 13,1 | 14,4 |
| Серия | Предел прочности на растяжение, в МПа в возрасте, сут. | | | | | |
| | 1 | 3 | 7 | 14 | 28 | 180 |
| I | 1,4 | 2,2 | 2,0 | 1,7 | 1,2 | 1,2 |
| II | 2,5 | 3,4 | 3,1 | 3,6 | 3,5 | 3,0 |
| III | 3,1 | 6,8 | 6,5 | 6,8 | 6,7 | 6,2 |
| IV | 4,2 | 8,3 | 8,0 | 8,1 | 8,0 | 7,8 |
| Серия | Предел прочности при изгибе, МПа | | | | | |
| | 1 | 3 | 7 | 14 | 28 | 180 |
| I | 1,8 | 2,2 | 2,9 | 2,6 | 2,4 | 2,1 |
| II | 2,3 | 2,7 | 3,3 | 3,5 | 3,4 | 3,1 |
| III | 3,6 | 7,2 | 7,0 | 7,1 | 7,4 | 6,8 |
| IV | 4,5 | 9,4 | 9,3 | 9,4 | 9,5 | 8,9 |

Из табл. 2.5 видно, что химически чистая сера характеризуется более высоким пределом прочности на сжатие по сравнению с технической. Максимум прочности наблюдается в возрасте 14 сут., после чего прочность несколько снижается и к 180 сут. снижение для серы нагретой до 150°C и охлажденной на воздухе составило в среднем 15,8%.

Прочность образцов из расплава, охлажденного до 150°C, оказалась выше, чем у образцов, охлажденных от 200 и 260°C. Это объясняется присутствием

* Результаты над чертой – техническая сера, под чертой – химически чистая

в расплаве полимерных модификаций серы, характеризующихся пластическими свойствами. Наоборот, предел прочности при осевом растяжении и растяжении при изгибе у образцов, содержащих полимерные модификации, оказался выше, чем у образцов содержащих только кристаллические и в интервале 1-3 сут. увеличивался, достигая максимума в возрасте 3 сут., после чего прочность до 28 сут. практически оставалась без изменения. Испытание образцов этой же серии в возрасте 180 сут показало, что наблюдается тенденция к снижению прочности на растяжение, что связано с реверсией полимерных модификаций в кристаллическую форму (рис.2.5), при этом происходит увеличение прочности при сжатии с наблюдаемым хрупким разрушением образцов (рис.2.6).

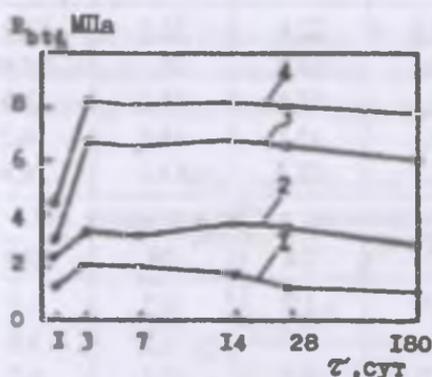


Рис. 2.5. Зависимость предела прочности при растяжении от возраста образцов: 1 — серия I, t расплава 150°C , охлаждение на воздухе; 2 — то же, серия II, 200°C ; 3 — серия III, t расплава 200°C , охлаждение в воде; 4 — то же, серия IV, 260°C

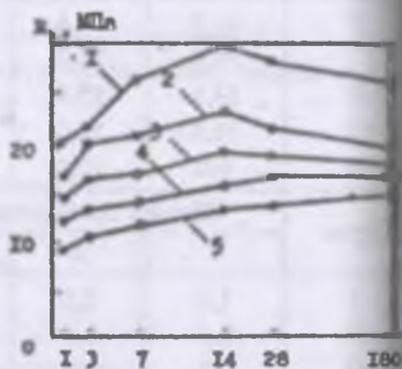


Рис. 2.6. Зависимость предела прочности при сжатии от возраста образцов: 1 — серия I, t расплава 150°C , охлаждение на воздухе, химически чистая сера; 2 — то же, техническая сера; 3 — серия II, t расплава 200°C , охлаждение в воде; 4 — то же, серия III; 5 — то же, серия IV, 260°C

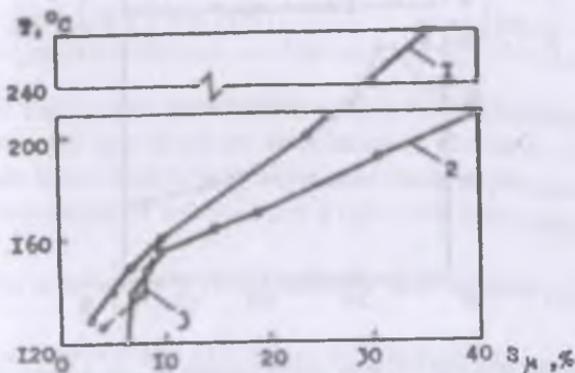
Разрушение образцов в возрасте 1 и 3 сут характеризовалось пластическими деформациями, характерными для моноклинной серы. В более поздние сроки характер разрушения был хрупким, что характерно для ромбической серы.

Таким образом, изменение прочности серы можно объяснить количественным перераспределением во времени аллотропических модификаций

S_{β} , S_{α} снижение прочности на растяжение – в результате уменьшения количества S_{α} и перехода S_{β} в S_{α} , увеличение прочности на сжатие – в результате перехода S_{α} с пластическими свойствами в S_{β} , характеризующую упругими свойствами. Повышение температуры расплава с 15°C до 260°C приводит к увеличению содержания в расплаве модификации S_{μ} .

Основной проблемой понимания того, как S_{μ} влияет на прочностные и деформативные свойства серы является проблема количественного и качественного ее определения. Известно, что S_{μ} не растворяется в толуоле и в CS_2 , поэтому в качестве основной аналитической методики была использована способность серы растворяться в толуоле.

Для изучения влияния содержания S_{μ} в общей массе расплава на прочностные характеристики были проведены опыты по определению количества S_{μ} , получаемого при различных температурных режимах: из расплава химически чистой серы, выливаемого в охлажденный толуол. Сера выливалась через 20 мин. после плавления при достижении расплавом последовательно 130, 140, 150, 160, 200 и 260°C. Экстрагированием установлено, что количество S_{μ} в расплаве растёт с увеличением температуры (рис. 2.7).



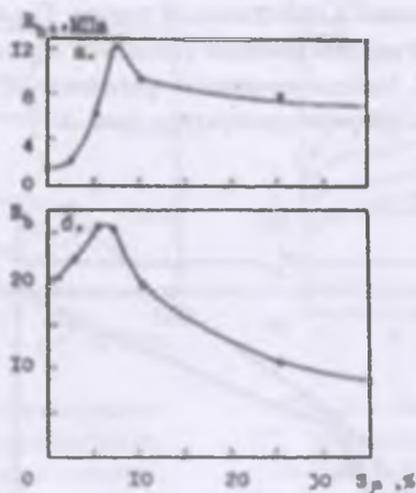
1 – данные Орловского Ю.И.; 2 – данные Брауна и Меллера;
3 – данные Дейла.

Рис. 2.7. Содержание S_{μ} в зависимости от температуры при резком охлаждении расплава.

Содержание S_{μ} в зависимости от режима и температуры охлаждения расплава и средние величины прочности образцов на растяжение и сжатие приведены в табл. 2.6 и на рис. 2.8.

Таблица 2.6

| Т°С | Режим охлаждения расплава | S _μ , % | Предел прочности, МПа | |
|-----|------------------------------|--------------------|-----------------------|-----------|
| | | | на растяжение | на сжатие |
| 150 | охлаждение на воздухе | 0 | 1,42 | 19,82 |
| 130 | охлаждение в воде +5°С | 3,1 | 2,45 | 22,26 |
| 140 | то же | 5,3 | 5,90 | 25,40 |
| 150 | то же | 7,4 | 12,05 | 25,12 |
| 160 | то же | 10,1 | 9,22 | 19,00 |
| 200 | то же | 24,1 | 8,13 | 10,30 |
| 260 | то же | 35,2 | 6,20 | 8,15 |



а – предел прочности при растяжении; б – то же при сжатии

Рисунок 2.8. Зависимость прочности серы от содержания S_μ

Установлено, что прочность серы повышается, достигая максимума при содержании S_μ 7...8%, после чего прочность снижается. Такой характер изменения прочности характерен для двухфазных систем, состоящих из компонентов, резко отличающихся прочностными и деформативными свойствами. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что элементарная сера можно представить как двухфазную систему, состоящую из кристаллической и аморфной или полимерной серы. Если природная сера имеет ярко выраженную однородную кристаллическую структуру

ру, а затвердевший расплав химически чистой серы, доведенный до 150°C – аморфную, то полимерная сера, резкоохлажденная от 200°C , представляет аморфно-кристаллическую структуру с растущими из общей аморфной массы кристаллами ромбической модификации.

Полученные результаты хорошо согласуются в области температур до 200°C с исследованиями A.Ludwig, J.Dale, которые изучая удельную теплоемкость серы в интервале $120\dots 420^{\circ}\text{C}$, используя предположением о простом термодинамическом равновесии, мономер-полимер серы, определили температурную зависимость содержания полимерной серы в расплаве. Сопоставление данных приведено в табл. 2.7 и на рис. 2.7.

Таблица 2.7

| Источник | Содержание полимерной серы, % при температуре, $^{\circ}\text{C}$ | | | | | | | | | | | |
|----------|---|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 165 | 170 | 190 | 200 | 210 | 260 | 300 |
| /195/ | 6,8 | - | 7,0 | - | 9,8 | 14,7 | 18,9 | 30,9 | - | 40 | 52,1 | 55,8 |
| /27/ | - | 5,1 | 7,8 | 8,2 | 9,4 | - | - | - | - | - | - | - |
| /11/ | - | 3,1 | 5,3 | 7,4 | 10,1 | - | - | - | 24,1 | - | 35,2 | - |

Полученные результаты позволяют оценить потенциальные возможности серы как связующего при подборе оптимальных составов серных мастик и бетонов, а также возможность регулирования свойств расплава серы при изготовлении полимерсерных композиций и пропитке цементных бетонов.

2.3. Способы получения и стабилизация полимерной серы

При анализе зарубежных патентных источников все методы получения полимерной серы можно разделить на 3 основных способа:

1. Быстрое охлаждение паров серы в различных охлаждающих агентах, например, H_2S , жидком CCl_4 , водных растворах кислот, обладающих окислительно-восстановительным потенциалом.
2. Резкое охлаждение расплава серы в охлаждающей жидкости или потоке газа.
3. В результате реакции SO_2 и H_2S в водной среде.

Первый способ позволяет получить полимерную серу высокой чистоты, однако, требует значительных энергозатрат на получение паров серы. По второму и третьему способам возможно получение продукта с содержанием полимера не выше $50\dots 55\%$, поэтому технология предусматривает стадии экстракции растворимой серы, повышающие содержание полимера в конеч-

ном продукте до 90% и выше. Во всех случаях, наряду с нерастворимыми полимерной получают растворимые модификации аллотропной формы серы. Наибольший интерес при использовании полимерной серы в качестве зующего и пропиточной композиции представляет второй способ.

Получение полимерной серы в расплаве позволяет регулировать ее кулярную массу путем введения в расплав присадок, обрывающих процесс перехода в кристаллические модификации.

Все методы получения полимерной серы из расплава основаны на том, при температуре выше точки плавления серы происходит полимеризация молекул. При достижении температуры плавления циклооктасера находится в равновесии с серой, которая затем полимеризуется в неразветвленные цепи S_n . При 159°C полимеризация серы так резко возрастает, что S_n , которая была до этого времени растворимым веществом, мгновенно становится полимеризатором. При этом средняя длина цепей колеблется от 3 до $5 \cdot 10^4$ атомов серы при изменении температуры от 158 до 404°C. При 187,77°C длинные цепи начинают разрываться и вязкость серы уменьшается.

R.E.Powell, H.Eyung, основываясь на опытных данных, приводят следующие доказательства в пользу теории образования длинных цепей: S_n , полученная при охлаждении вязкой серы или пара над вязкой серой нерастворима в H_2S ; чрезвычайно высокая вязкость S_n является характерной для полимеров с длинными цепями; охлаждая S_n , как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, можно получить тонкие эластичные нити волокнистой структуры, длину которых при вытяжке можно увеличить в 800 и более раз. Отношение Эвета для поверхностного натяжения расплава серы показывает, что молекула S_n соответствует S_8 , а $S_n \rightarrow S_{18}$ (в настоящее время ее рассматривают как сегментарную, а не как молекулярную длину).

Процесс полимеризации протекает очень быстро. При добавлении катализаторов, например, серосодержащих олефинов к сере перед ее плавлением или в расплав ускоряется процесс установления равновесия $S_n \leftrightarrow S_8$. В процессе полимеризации большое значение имеет температура нагрева расплава. Быстрота его охлаждения ниже 70°C, поскольку при медленном охлаждении происходит полная реверсия S_n .

При получении полимерной серы из расплава его резко охлаждают путем введения струи расплавленной серы в охлаждающую среду (жидкость или поток газа), а также путем распыления расплава серы с помощью форсунок или специальных дисков.

Так, акционерным обществом «Рургаз» (Германия) разработан и запатентован в США, Франции и Великобритании способ получения полимерной серы путем ее нагрева ниже температуры испарения в атмосфере инертного газа, например, в углекислоте или азоте, охлаждения расплавленной серы, э

пластичной серы и отделения остатка от экстрагента путем подачи горячей воды с температурой ниже 60°C через дно экстрактора /175-178/.

Японскими авторами созданы процессы получения полимерной серы из расплава в присутствии галогенных стабилизаторов с последующим распылением в воду /179, 180/, причем в первом случае в процессе сушки к сере в качестве стабилизатора галогена добавляют нейтральные ПАВ, а во втором — используют галоген или галогенные соединения. Для создания давления используют воздух или инертный газ.

Так, фирмой «Стауффер Кэмикэл Компани» (США) применяются для стабилизации полимерной серы галогены /181/.

Таким образом, способы получения полимерной серы из расплава состоят из следующих основных операций: подготовка расплава, быстрое охлаждение, кристаллизация расплава с последующим измельчением остывшего продукта.

Наиболее продолжительным процессом является кристаллизация пластической серы в блоке, которая протекает на протяжении 10...15 суток. В.И.Шукин отмечает, что пластическая резко охлажденная сера представляет 2-х компонентную систему полимер-мономер, в которой полимер и мономер взаимозамедляют процесс кристаллизации.

Для полимерной серы кристаллизация затруднена еще в силу сферических факторов — запутанности линейных макромолекул. Поэтому скорость кристаллизации пластической серы, в первую очередь, определяется скоростью кристаллизации полимерной серы.

С технологической точки зрения изготовления полимерсерных композиций, все известные методы стабилизации серы в полимерной модификации можно разделить на 3 способа: механический, физико-химический и радиационный.

Механический способ заключается в наполнении расплава серы тонкодисперсными (удельная поверхность 3000...5000 см²/г) кислотощелочестойкими наполнителями, которые играют роль структурообразующей составляющей. Являясь центрами кристаллизации, они способствуют получению однородной, плотной, мелкокристаллической структуры, снижению термодатности, коэффициентов температурного расширения. При использовании в качестве связующего серосодержащих отходов, например золы отстоя выплавки серы, роль наполнителя играют мелкодисперсные примеси, входящие в состав отходов.

Физико-химический способ состоит в том, что в расплав серы вводят химически активные пластифицирующие добавки, удерживающие ее в полимерном состоянии. Проводя в реакторах реакции сополимеризации по заданным температурно-временным режимам можно получить качественно новую мо-

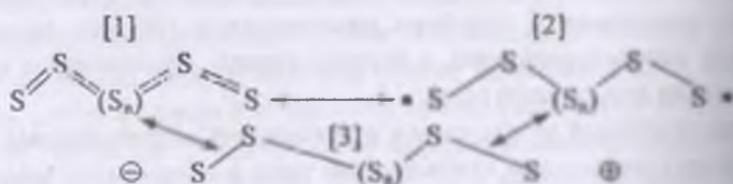
дификацию серы. В качестве модифицирующих добавок (не более 5% применяли вещества и их композиции органического и неорганического происхождения, а также отходы химических производств.

Радиационный способ модификации серы предполагает ионизирующее облучение расплава серы или охлажденного продукта.

В настоящее время при производстве полимерсеробетона практически применены два первых способа как наиболее доступные в техническом отношении. Модифицирование серы по первому способу позволяет получить серные мастики и бетоны, отличающиеся высокой прочностью и стойкостью в средне агрессивных средах; по второму способу – более стойкие, стойкие в сильноагрессивных средах, менее чувствительные к температурным воздействиям.

Помимо вышеприведенных способов существует также метод физической химической стабилизации полимерной серы.

Нестабильность полимерных цепей серы обусловлена их высокой реакционной способностью, пониженной прочностью связи S – S в этой модификации, по сравнению с другими, а также легкостью перехода цепной структуры в циклическую. Цепи полимерной серы могут стабилизироваться посредством резонанса 3-х структур: нейтральной, бирадикальной и ионной:



В связи с этим можно предположить, что одним из многочисленных вариантов химической стабилизации полимерной серы является взаимодействие ее концевых атомов с нейтральными соединениями, бирадикалами, а также частицами, обладающими нуклеофильным или электрофильным характером.

Известно значительное число патентов по технологии химической стабилизации полимерной серы. Как правило, для стабилизации в расплаве серы при определенной температуре (интервал 120...400°C) используются органические или неорганические вещества-стабилизаторы в количестве 0,1-1% по массе. Следует отметить, что введение такого стабилизатора как дициклопентатен эффективно уже при 90°C.

Наибольших успехов современная технология стабилизации полимерной серы добилась при введении органических стабилизаторов, однако, как правило, токсичны и дефицитны. Кроме того, они часто приводят к снижению прочности серы, придавая ей, нежелательный цвет и запах от

продуктов реакции, повышают стоимость и трудоемкость изготовления модифицированных серных мастик. Все это часто сводит на нет преимущества применения серы в качестве исходного материала для модифицирования бетонов. На наш взгляд, более перспективным является применение неорганических стабилизаторов, и дальнейшие исследования в этом направлении связываются с развитием химии неорганических полимеров.

В качестве неорганических стабилизаторов полимерной серы известны галогены — хлор, бром, мышьяк, селен, теллур, таллий, фосфор и сульфиды фосфора, H_2O_2 , композиции кислот Льюиса с основаниями.

Установлено, что ингибиторами деполимеризации серы являются циклические олефины — инден, дициклопентадиен, ациклические непредельные соединения с общей формулой $KR_1C=CH_2$ — α -метил стирол, винил толуол, стирол, дивинилбензол, пара-метилстирол.

Ингибиторами перехода полимерной серы в ее низкомолекулярные модификации являются также длиноцепные, содержащие до 18 атомов углерода, производные этилена с алькильными, алкенильными, арильными, аралкильными и алкарильными функциональными группами.

Своеобразен способ стабилизации полимерной серы, сущность которого состоит в многостадийной термической обработке серы в присутствии воздуха или инертных органических растворителях. Особенностью способа является сочетание постепенного уменьшения времени нагрева стабилизируемого полимера с увеличением температуры среды. Например, сера, содержащая 70% полимерной модификации, нагревается в течение 5 последовательных стадий на воздухе 4 ч.: в CCl_4 при $70^\circ C$ 3 ч.; при $80^\circ C$ 2 ч.; при $90^\circ C$ 0,5 ч. и, наконец, в нитрометане при $100^\circ C$ 10 мин.

Известно применение в качестве стабилизаторов терпентина, соснового масла, дегтя или смолы и их производных. Для стабилизации полимерной серы применяются также высокомолекулярные алифатические соединения с длинными и разветвленными цепями с двойной связью или без нее в количестве $\approx 1\%$ от массы расплава, α - α' -дефенил- β -пикрилгидразин в количестве 0,1...1%.

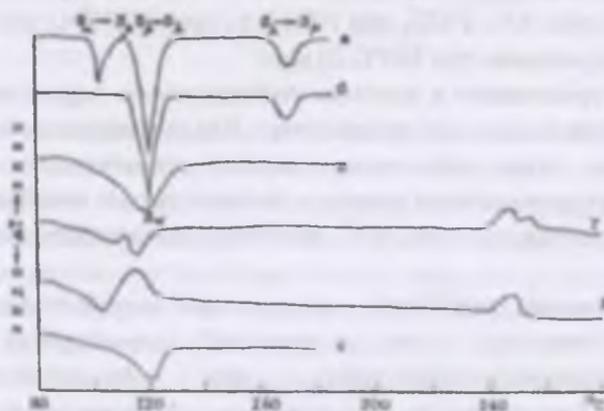
В Чехословакии разработаны методы термической стабилизации серы. В США запатентован состав, содержащий элементарную серу и бис-диалкоксифосфинотиол-полисульфид или бис-алкокситиокарбонил-полисульфид. Характерно, что полисульфиды действуют как пластификаторы на элементарную серу и как стабилизаторы на полимерную.

Установлено, что полимерные полисульфиды-тиоколы являются наиболее эффективными модификаторами серы, однако они дорогие и их применение для получения серных мастик в настоящее время проблематично.

Поиск и разработка веществ и композиций, доступных с экономической точки зрения, комплексно действующих на серу пластифицируя, замедляя горение, стабилизируя полимерные модификации и повышающих биостойкость является важной технологической проблемой. Учитывая необходимость комплексного решения проблемы, проведены исследования по стабилизации полимерной серы некоторыми органическими и неорганическими веществами, которые являются наиболее перспективными для модификации бетонов. Однако, как показали исследования, навсегда эффективный стабилизатор, возможно, использовать для получения модифицированной серной мастики или питочной композиции, используемых для изготовления БСП и ПСБ с высокими физико-механическими характеристиками. Это связано, прежде всего, тем, что многие вещества и соединения отрицательно влияют на стальную арматуру и цементный камень, снижая прочностные показатели и коррозионную стойкость, обладают высокой токсичностью, летучестью и огнеопасны.

По зарубежным источникам известно, что в качестве модификатора при изготовлении серных мастик и бетонов часто используют дициклопентален (ДЦПД). Это связывается с его хорошей смачиваемостью при низкой вязкости вблизи температуры плавления, огнезащитными свойствами, невысокой стоимостью и отсутствием неприятного запаха.

Протекание реакции полимеризации в системе S+ДЦПД подтверждено методом ДТА. На термограмме (рис. 2.9) видно, что переход $S_{\beta} \rightarrow S_{\alpha}$ наблюдается вблизи температуры плавления серы.



а – орторомбическая сера S_{α} ; б – моноклинная сера S_{β} ;
в – полимерная сера S_w ; г – расплав серы + 33% красного фосфора;
д – то же, 40% + 5% йода; е – то же, 2% красного фосфора + 0,5% йода

Рис. 2.9. Результаты дифференциально-термического анализа.

Наибольший интерес для модифицирования серы представляют добавки комплексного действия. Выше отмечалось, что ряд добавок – ингибиторов горения серы проявляют также и стабилизирующий эффект, характеризуясь хорошей термической совместимостью с расплавом серы. Наряду с известными добавками – стабилизаторами – антипиренами PCl_5 , S_2Cl_2 , СКС-26 (сложный комплексный стабилизатор на основе солей жирных кислот) исследовался стабилизирующий эффект новых фосфорсодержащих антипиренов на основе тетрабромдифенилолпропана.

Выбор для стабилизации полимерной серы тетрабромдифенилолпропана (ТБДФП) основан следующим. Благодаря высокому содержанию в молекуле ТБДФП связанного брома он является эффективным антипиреном и широко используется для придания негорючести полимерным материалам.

Характерной и важной особенностью ТБДФП является наличие в молекуле двух концевых реакционно-способных гидрооксильных групп, сообщающих бифункциональный характер и позволяющих в широких пределах проводить химическую модификацию с целью синтеза новых антипиренов и стабилизаторов полимерной серы.

Среди многообразия потенциальных методов химической модификации наиболее перспективным представляется метод фосфорилирования.

Сочетание в молекуле фосфора и брома может дать синергический эффект и позволит значительно повысить антипиренные свойства образующихся соединений по сравнению с исходными. Кроме того, используя в реакции с ТБДФП бифункциональные фосфоро-органические соединения можно получить продукты олигомерного или полимерного строения, которые не имеют тенденции к «выпотеванию» из оптимизируемых материалов и в меньшей степени изменяют их физико-механические свойства. Наиболее активными фосфорилирующими агентами оказались трифенилфосфит и дифенил (2-этилгексил) фосфит.

Суть процесса фосфорилирования заключается в переэтерификации фосфитов ТБДФП. Если при мольном соотношении реагентов ТБДФП:трифенилфосфит 1:1 и 1:2 в основном образуются мономерные продукты, то при соотношении 2:1 происходит «сшивание» молекул и образуется продукт олигомерного строения – полифосфит.

Максимальный стабилизирующий эффект показали галогеносодержащие соединения. Это обусловлено тем, что взаимодействие хлора с бирадикальными цепными макромолекулами серы приводит к стабилизации полимера путем образования диамагнитных цепей, а также способностью Cl образовывать низкомолекулярные аллотропные формы S_3 и S_4 , обладающие высокой реакционной способностью и стабилизирующие цепи полимерной серы. Взаимодействие PCl_5 с серой также приводит к ее хлорированию. Однако, по

сравнению с хлорированием, фосфорилирование является наиболее перспективным методом с точки зрения использования в технологии серных бетонов, особенно армированных, хотя выход полимерной серы при реакциях фосфоросодержащих соединений оказался ниже, чем при воздействии галогенодержавших.

Систему P – S изучали W.A. Hamor, W.W. Duecker, получившие патент на использование P или его сульфидов (10% по массе и более) в качестве стабилизатора полимерной серы. Позже, H. Specker сообщил данные о модуле упругости сшитой фосфором полимерной сере (добавка P 10% и менее по массе). Изучение систем S – As и S – Se проводил A.V. Tobolsky. Установлено, что система S – Se представляет цепные полимеры, которые при введении йода также могут сшиваться в поперечном направлении, образуя систему поперечных связей.

Предложено с целью повышения эффективности системы S – P введение йода, что по предположению авторов позволяет получить стабилизированную полимерную серу при температуре меньше температуры полимеризации, равной 159,4°C.

Таким образом, деполимеризацию серы можно значительно замедлить или полностью предотвратить, если сшить ее макромолекулы добавками P, As, Se. При этом, по мере степени сшивания, полимерная сера переходит в резиноподобный, а затем при достаточно густой сетке, в стеклообразный сшитый полимер и, наконец, в полимерное тело. При небольшой густоте сетки полимер может находиться в 3-х физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем.

Вязкое течение полимеров серы, сшитых P или As, происходит при той же температуре, что и для чистой серы и развивается за счет разрыва слабых связей S – S (средняя энергия связи 263 кДж/моль). При нагреве смеси мономерных молекул S и Se образуются неорганические полимеры, цепи которых свою очередь можно сшить P или As. Такие сополимеры обладают высокой эластичностью, и температура их стеклования зависит от химического состава расплава.

Основным недостатком вышеприведенных систем является то, что реакции сшивания протекают при $t = 200$ и выше °C, что значительно усложняет технологию получения стабилизированных полимерных систем.

Известно, что S с P реагируют очень медленно и реакция протекает при $t \cong 250^\circ\text{C}$. Используя эффект снижения вязкости расплава серы при введении йода, было сделано предположение, что введение йода в систему P – S уменьшит общую вязкость, что особенно важно при температуре больше температуры полимеризации, равной 159,4°C, т.е. температура реакции понизится.

подтверждено методом ДТА. На рис. 2.9 приведены кривые ДТА различных аллотропных состояний чистой серы.

Расплав серы с добавкой 33% красного фосфора показал на термограмме два пика – переход S_{α} в S_{β} и далее $S_{\beta} \rightarrow S_{\lambda}$ (плавление). Реакция серы с красным фосфором протекает при $t \approx 250^{\circ}\text{C}$ и носит экзотермический характер. Введение в расплав серы и фосфора небольшого количества йода сильно снижает вязкость расплава, и экзотермическая реакция на термограмме обнаружена непосредственно после плавления. Таким образом, можно констатировать, что йод выступает как дополнительный инициатор полимеризации и система J-S_x-J является более химически активной, чем при наличии одного фосфора.

Наибольшее содержание нерастворимой серы было обнаружено в образцах с добавкой йода и фосфора, охлажденных в воде. Применение йода позволяет получить частично стабилизированное серо-фосфорное связующее при более низкой температуре около 150°C и с более высоким содержанием нерастворимой серы, чем при введении в расплав только йода или фосфора в отдельности.

Таким образом, для стабилизации молекул полимерной серы, имеющих ненасыщенную электронную структуру, являющуюся причиной их нестабильности, необходимо ликвидировать электронную недостаточность путем введения в расплав серы стабилизаторов. Регулируя их количество и температурный режим расплава, и охлаждение можно получить серное связующее с различными физико-механическими характеристиками, термо- и долговременной стабильностью. Учитывая специфику технологии серных бетонов и бетоносерополимеров стабилизирующие добавки следует вводить непосредственно в расплав, регулируя его температуру, время реакции сополимеризации и режим последующего охлаждения таким образом, чтобы получить материал с заранее заданными свойствами.

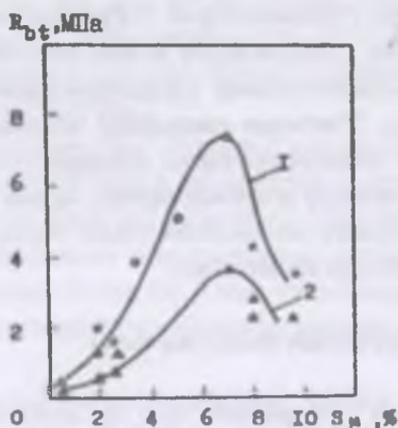
2.4. Физико-механические свойства серы

Несмотря на то, что применение серы для строительных целей известно давно, данных о физико-механических свойствах серы мало. Для S_{α} прочность серы на растяжение $R_{\text{вн}}$ составляет 14 кгс/см^2 . W.Rennie показал, что с изменением температуры $R_{\text{вн}}$ изменяется в зависимости от формы образцов. Так, для балочек с сечением 5 см^2 в интервале $-42 \dots +90,5^{\circ}\text{C}$ $R_{\text{вн}}$ изменяется от $5,2$ до $5,1 \text{ кгс/см}^2$, достигая максимума в $20,8 \text{ кгс/см}^2$ при 28°C , а для нитей с диаметром 1 мм^2 в интервале $-45 \dots +88^{\circ}\text{C}$ значения $R_{\text{вн}}$ изменяются от $100,7$ до 120 кгс/см^2 при максимуме, равном $181,1 \text{ кгс/см}^2$ при 19°C , т.е. на порядок выше. Это можно объяснить с позиции теории прочности материалов

П.А.Ребиндера. Поскольку нити представляют вытянутые монокристаллы, в которых не было дислокационных дефектов, их отсутствие резко повышает механические характеристики нитей. F.Roll установил, что образцы из расплава природной серы после 10ч. выдержки при 50...60°C с последующим охлаждением до температуры от 80 до 100°C снизили R_{bt} с 15 до 4 кгс/см².

Прочность серы на растяжение изменяется в очень широких пределах, 1,1 до 98 МПа и зависит от размера образца, скорости приложения нагрузки, содержания полимерной модификации. Следовательно, затвердевшую серу нельзя рассматривать, как изотропный материал в прямом смысле слова, а следует рассматривать как изотропный материал со структурной неоднородностью.

J.M.Dale показал, что прочность серы не является прямолинейной функцией от содержания полимерной модификации и по мере ее увеличения в расплаве прочность возрастает, достигая при определенном соотношении максимума (рис. 2.10). Из графика видно, что при одинаковом содержании S_p можно получить различную прочность, что объясняется различием размеров кристаллов (удельной поверхности) ромбической серы, выступающих в роли наполнителя.



Размеры кристаллов в матрице: 1 – 0,01...0,025 мкм;
2 – 0,1...0,25 мкм. Диаметры образцов
соответственно, 12,7 и 19,05 мм

Рис. 2.10. Зависимость предела прочности серы при растяжении от содержания полимерной модификации S_p

Полученные результаты хорошо согласуются со следующими данными. Испытывались 2 серии образцов двух диаметров 5 и 15 мм, охлаждаемых по двум режимам от температуры расплава 190°C: медленное охлаждение в термостате и резкое охлаждение в воде при +5°C. На 7 сут. образцы испытывались на растяжение: под микроскопом изучалась их структура и измерялись размеры кристаллов S_{α} . Результаты показали (табл. 2.8), что при медленном охлаждении образцов с одинаковым содержанием S_{α} прочность образцов с большим диаметром ниже, чем с меньшим.

Таблица 2.8

Результаты испытаний прочности при растяжении

| Серия | Диаметр образца, мм | Режим охлаждения | S_{α} , % | R_{bt} , МПа | Размер кристаллов, мкм |
|-------|---------------------|------------------|------------------|----------------|------------------------|
| I | 5 | медленное | 8,5 | 2,55 | 0,1...0,3 |
| | 15 | то же | | 1,22 | |
| II | 5 | резкое, в воде | 27,8 | 15,30 | 0,01...0,025 |
| | 15 | то же | | 8,32 | |

Аналогичная картина наблюдалась у резко охлажденных образцов, прочность которых оказалась значительно выше.

Изучение размеров кристаллов показало, что у медленно охлажденных образцов их размеры на порядок выше, чем у образцов их резко охлажденного расплава.

Таким образом, установлено, что кристаллические и аморфные (полимерные) модификации серы имеют резко противоположные характеристики прочности и деформативности. Это позволяет рассматривать расплав серы как 2-х фазную систему, состоящую из 2-х подсистем. По теории прочности композиционных материалов в такой системе под действием нагрузок компонент с более низким модулем упругости (полимерные модификации), растягиваясь, деформируются и перераспределяет напряжения на более высокомолекулярный компонент (кристаллические модификации), что и объясняет повышение прочности затвердевших расплавов при резком охлаждении. Свежеприготовленные образцы резко охлажденного расплава в зависимости от количества полимерных модификаций могут характеризоваться резиноподобными и вязкопластическими свойствами, т.е. иметь растяжимость в 20 и более раз выше начальной. Через некоторое время эти свойства утрачиваются, и образец становится хрупким.

Установлено, что скорость перехода в хрупкое состояние зависит от скорости кристаллизации полимерной серы и ее реверсии в орторомбическую α -

модификацию. Таким образом, полимерная сера является метастабильным лотропом, стабилизация которого в полимерном состоянии представляется технологически сложной задачей. Технология изготовления серных мастик и бетонов представляет значительный интерес.

Область температур, при которых полимерная сера находится в термодинамически устойчивом состоянии, определяется из условия:

$\Delta f = \Delta H - T \Delta S < 0$, где f – свободная энергия, уменьшающаяся с понижением энтальпии H и повышением энтропии системы S . Откуда имеем $T_p > \Delta H / \Delta S$. Так как $\Delta H / \Delta S = 159,4^\circ\text{C}$ то, следовательно, только в области температур выше 159°C полимерная сера будет термически стабильна (критическая температура стабилизации).

2.5. Влияние температуры на свойства полимерсерных бетонов

Полимерсерные бетоны наряду со многими положительными свойствами имеют ряд существенных недостатков, к числу которых в первую очередь относятся сравнительно низкая термостойкость и горючесть. Эти важные характеристики не достаточно полно изучены и поэтому ряд публикаций носят противоречивый характер.

Так как сера типичный неорганический термопласт, то можно предположить, что влияние низких температур на полимерсерные бетоны должно быть таким же, как и на термопластичные полимеры.

Прочностные характеристики полимерсерных бетонов определялись образцами /9/ при пониженных температурах от 20 до -60°C с интервалом температуры в 20°C на образцах призмах размером $40 \times 40 \times 160$ мм и кубах ребром 70 мм.

Результаты испытаний подтвердили принятые предпосылки и показали, что с понижением температуры от 20 до -60°C прочностные характеристики полимерсерного бетона возрастают от 52 до 68 МПа (рис. 2.11). Экспериментальные данные подтвердили возможность использования различных строительных конструкций из полимерсерных бетонов, которые успешно могут эксплуатироваться в районах Крайнего Севера.

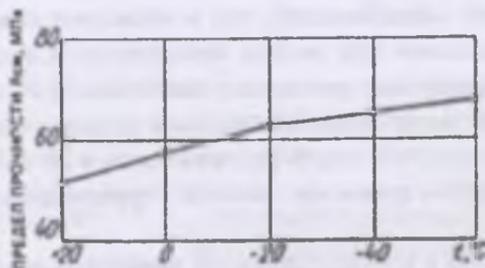


Рис. 2.11. Зависимость предела прочности на сжатие полимерсерного бетона от понижения температуры.

Известно, что низкая термостойкость ограничивает области применения несущих конструкций из полимерсерных бетонов на промышленных предприятиях при наличии повышенных температур. При этом до настоящего времени не была определена предельно допустимая положительная температура, при которой конструкция не должна снижать свою несущую способность более чем на 20%.

Исследования по определению прочностных и деформативных характеристик различных видов полимербетонов на основе термореактивных олигомеров показали, что все они подчиняются общей закономерности, т.е. с повышением температуры от 20° до 100°С предел прочности и модуль упругости падают прямо пропорционально. При охлаждении до 20°С происходит практическое восстановление этих характеристик.

Анализируя графики изменения предела прочности полимерсерных бетонов при испытании на сжатие и растяжение при изгибе, впервые было обнаружено весьма интересное и характерное только для серных бетонов аномальное свойство, которое характеризуется увеличением прочности при повышении температуры от 20°С до 75...80°С и только при дальнейшем повышении температуры наблюдается падение прочности (рис. 2.12).

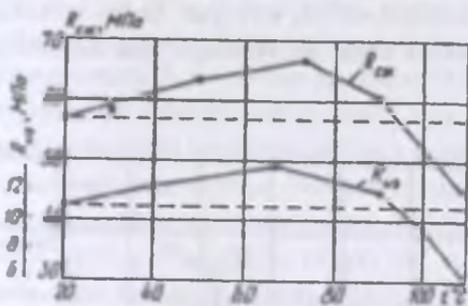


Рис. 2.12. Зависимость изменения предела прочности на сжатие $R_{сж}$ и растяжение при изгибе $R_{из}$ полимерсерного бетона от повышения температуры.

На рис. 2.13 приведены средние значения модуля упругости при сжатии в зависимости от повышения температуры. При повышении температуры от 20 до 75°С модуль упругости так же, как и предел прочности повышается от $50 \cdot 10^3$ до $62 \cdot 10^3$ МПа и только при температуре выше 75°С наблюдается понижение модуля упругости.

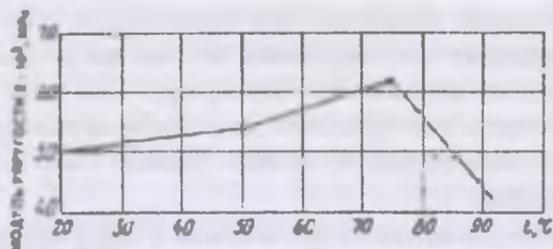


Рис. 2.13. Изменение модуля упругости в зависимости от повышения температуры

Повышение прочностных и деформативных характеристик полимербетон в указанном интервале температур выходит за рамки обычных представлений о поведении таких материалов при испытании в условиях повышенных температур. Поэтому необходимо было более всесторонне проанализировать обнаруженные свойства и дать им объяснения хотя бы в первом приближении.

Дж.Миллер, исследуя на высокочувствительном dilatометре КТД серу обнаружил, что на графике КТД (рис. 2.14, кривая 1) наблюдается ряд отклонений от пропорциональности, которые более отчетливо проявляются при охлаждении образцов серы до температуры жидкого азота (рис. 2.14, кривая 2).

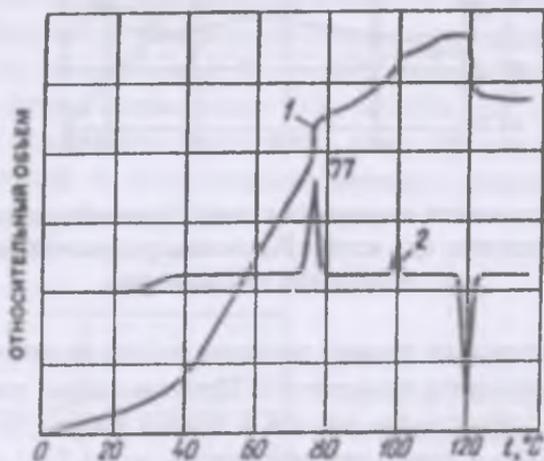


Рис. 2.14. Результаты дилатометрических измерений серы в зависимости от температуры

При этом плавные и сравнительно незначительные объемные изменения наблюдаются при температурах 35 и 100°C, а при температурах 77° и 119°C — весьма большие и резкие всплески. Изменение объема при 119°C связано с плавлением призматической формы моноклинной модификации серы, а изменение объема при 100°C Дж. Миллер объясняет процессом, связанным с температурой плавления ромбической формы серы и температурой нормального уровня ее существования, который лежит ниже температуры 95,5°C. Изменение объема при 35°C он объясняет переходом от стекловидной к моноклинной форме серы.

Наиболее важное и интересное явление — резкое изменение объема при 77°C, которое, по мнению Дж. Миллера, происходит благодаря перестройке эластичной серы в новую модификацию.

По мнению авторов [9], объяснения, которые Дж. Миллер связывает с процессами в сере при 35 и 77°C, недостаточно убедительны и не отражают действительной сущности явления. Обнаруженное аномальное изменение прочностных и деформативных свойств полимерсерных бетонов с определенной степенью приближения можно объяснить следующими структурными изменениями серного вяжущего, которые происходят под действием повышенных температур. Как уже отмечалось, сера представляет собой смесь ее различных аллотропов. При 20°C в ее составе, кроме $S_{\alpha}(S_8)$ могут присутствовать несколько видов аллотропных модификаций, в том числе S_6 , S_7 и др.

Аллотропная модификация S_7 устойчива до температуры 39°C, при этой температуре она перестраивается в ромбическую серу $S_{\alpha}(S_8)$. При 50°C аллотропная модификация S_6 тоже полностью перестраивается в ромбическую S_{α} серу.

Таким образом, при нагреве серных бетонов примерно до 80°C происходит упорядочение структурного состояния и практически вся сера преобразуется в однородную и наиболее прочную структуру, состоящую из ромбической серы S_{α} . Кроме того, при повышении температуры до 70...80°C в ромбической сере S_{α} происходит восстановление дефектных кристаллов и интенсивно протекают незавершенные релаксационные процессы, снижающие внутренние напряжения. Эти структурные изменения являются главными причинами, которые обуславливают существенное повышение прочности серных бетонов в интервале температур 20...80°C.

Некоторое несовпадение температурных интервалов с данными, полученными для чистой серы, по всей вероятности может быть объяснено высокими эластичными связями серы с поверхностью минеральных наполнителей, которые растягивают и в определенной степени смещают температурные диапазоны структурной перестройки серного вяжущего.

При температуре выше 75...80°C начинается проявляться эффект температурного размягчения и постепенная перекристаллизация ромбической S_{α} в

призматическую S_B , которая обладает меньшей плотностью и прочностью по сравнению с ромбической S_{α} , и при температуре 122°C сера полностью плавляется.

Таким образом, на рис. 2.13 и 2.14 наблюдаются два четко выраженных участка. Первый в интервале температур от 20 до 80°C , здесь происходит повышение прочности и модуля упругости серных бетонов, и второй – в интервале 80°C и выше отражает интенсивное понижение прочностных характеристик и модуля упругости. При этом следует отметить, что при 90°C прочность серного бетона примерно равна начальной прочности при 20°C .

Полученные экспериментальные данные позволили с достаточно обоснованной надежностью считать предельно допустимую температуру эксплуатации несущих конструкций серных бетонов равной 80°C . Однако в отличие от полимербетонов при этой температуре у серных бетонов не только происходит снижение прочностных характеристик, но они увеличиваются на $20\dots 25\%$.

2.6. Исследование влияния модификаций серы на структуру и свойства мастик

Основываясь на данных, что сера является химическим элементом и должна иметь простую форму молекул характеристики ее свойств и экспериментальные результаты описывались небольшим числом параметров и самое важное, не учитывалась термическая предыстория образца.

Установлено, что сера обладает необычной молекулярной структурой, которая изменяется во времени в зависимости от температуры по-разному.

Каждый вид серы может содержать любое число различных аллотропов. Наиболее убедительной точкой зрения на аллотропию является молекулярная формула S_8 , согласно которой существуют две причины, вызывающие различие аллотропных форм серы. Первая – различные способы построения атомов в молекуле, т.е. молекулярная структура серы; вторая – различный способ образования молекул серы надмолекулярной структуры аморфной или кристаллической.

Из жидкой серы можно получать разные твердые аллотропы в различных количествах в зависимости от начальной температуры, скорости охлаждения и условий эксперимента.

Известно, что механические свойства серы существенно зависят от аллотропного состава и разницу в пределе прочности на растяжение $1,2\dots 4,32$ МПа для различных образцов некоторые авторы относят за счет присутствия в образцах полимерной серы.

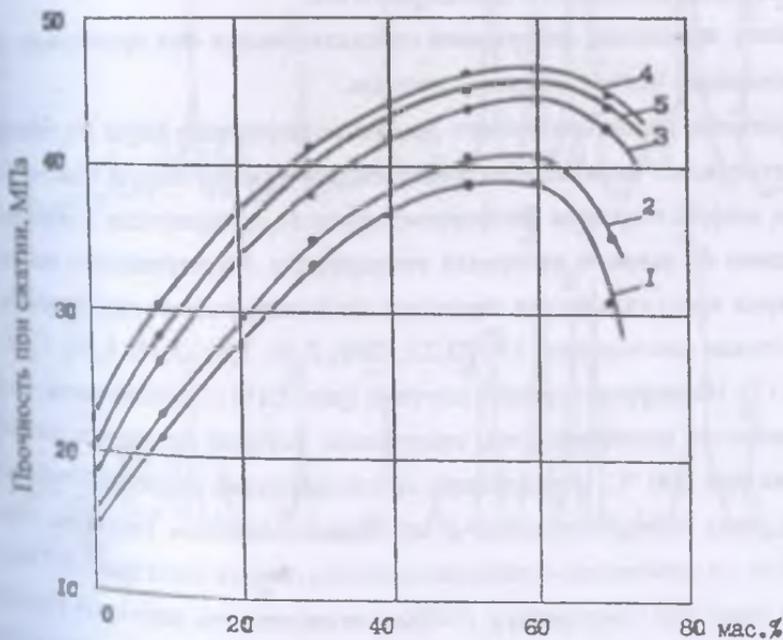
Организация производства полимерсерных бетонов основана на применении в качестве мелкого и крупного заполнителей природных каменных материалов. Однако несмотря на практическую ценность этих составов, микро-

структура их изучена недостаточно полно. В основном опубликованные данные посвящены исследованиям физико-механических свойств полимерсерных бетонов в зависимости от вида и количества добавок, вводимых в расплаве для стабилизации полимерной модификации серы, являющейся наиболее перспективной.

Полимерная сера является аморфным, слабо кристаллизующимся в обычных условиях неорганическим полимером цепочной структуры. В настоящее время тип пространственной группы кристаллических модификаций полимерной серы установлен не твердо. Это объясняется тем, что монокристаллы полимерной серы до сих пор не получены.

Исследования, проведенные в данном разделе, преследовали цель изучения влияния температуры на свойства и структуру мастик на основе плотного фосфорно-шлакового наполнителя в процессе изготовления, т.к. оно обуславливается аллотропностью серы.

Изменение температуры процесса получения мастик существенно влияет на прочность микроконгломератов при прежних фазовых отношениях, хотя характер зависимости $R_y(c/f)$ не меняется (рис. 2.15).



Количество плотного фосфорно-шлакового наполнителя

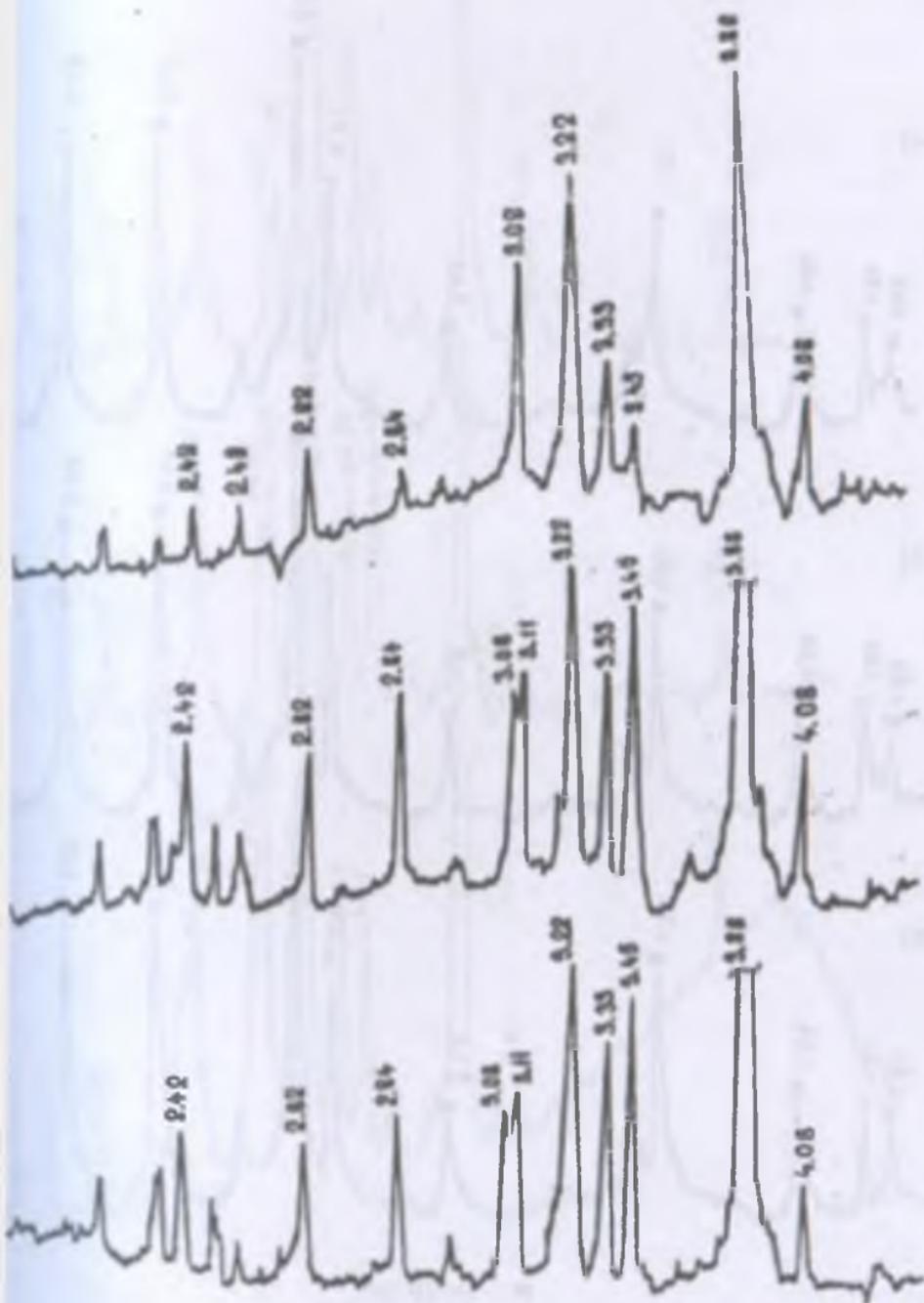
1 — 120 °C; 2 — 140 °C; 3 — 160 °C; 4 — 180 °C; 5 — 200 °C

Рис. 2.15. Зависимость прочности мастики от температуры процесса

На дифрактограммах серы, полученных на установке «ДРОН-2» (использованы фильтр $\text{Cu K}\alpha$, фильтр $-\text{Ni}$), при повышении температуры от 120 до 200°C обнаружено присутствие серии рефлексов, самые интенсивные из которых имеют следующие значения d -расстояний: 3,45; 3,33; 3,22; 3,12; 3,09; 2,84 Å (рис. 2.16). Чувствительность метода составляла 1...2%. Качественному рентгенофазовому анализу подвергались также порошки мастик, прошедшие через сито с 100 отв./мм². Условия съемки: анодный ток рентгеновской трубки – 10 ма; напряжение на трубке – 20 кВ; ширина щели – 0,5 мм; скорость углового движения счетчика – 4 град/с; постоянная времени записи – 20 с; диапазон интенсивностей – 500 имп/с. Для расшифровки рентгенограмм использовали данные картотеки ASTM. А качественный фазовый анализ проводился согласно методике [182], которая основана на зависимости интенсивности дифракционного отражения от количества кристаллической фазы в исследуемом материале. Градуировочные графики строили в координатах: концентрация кристаллической фазы в % - высота основного дифракционного максимума в мм.

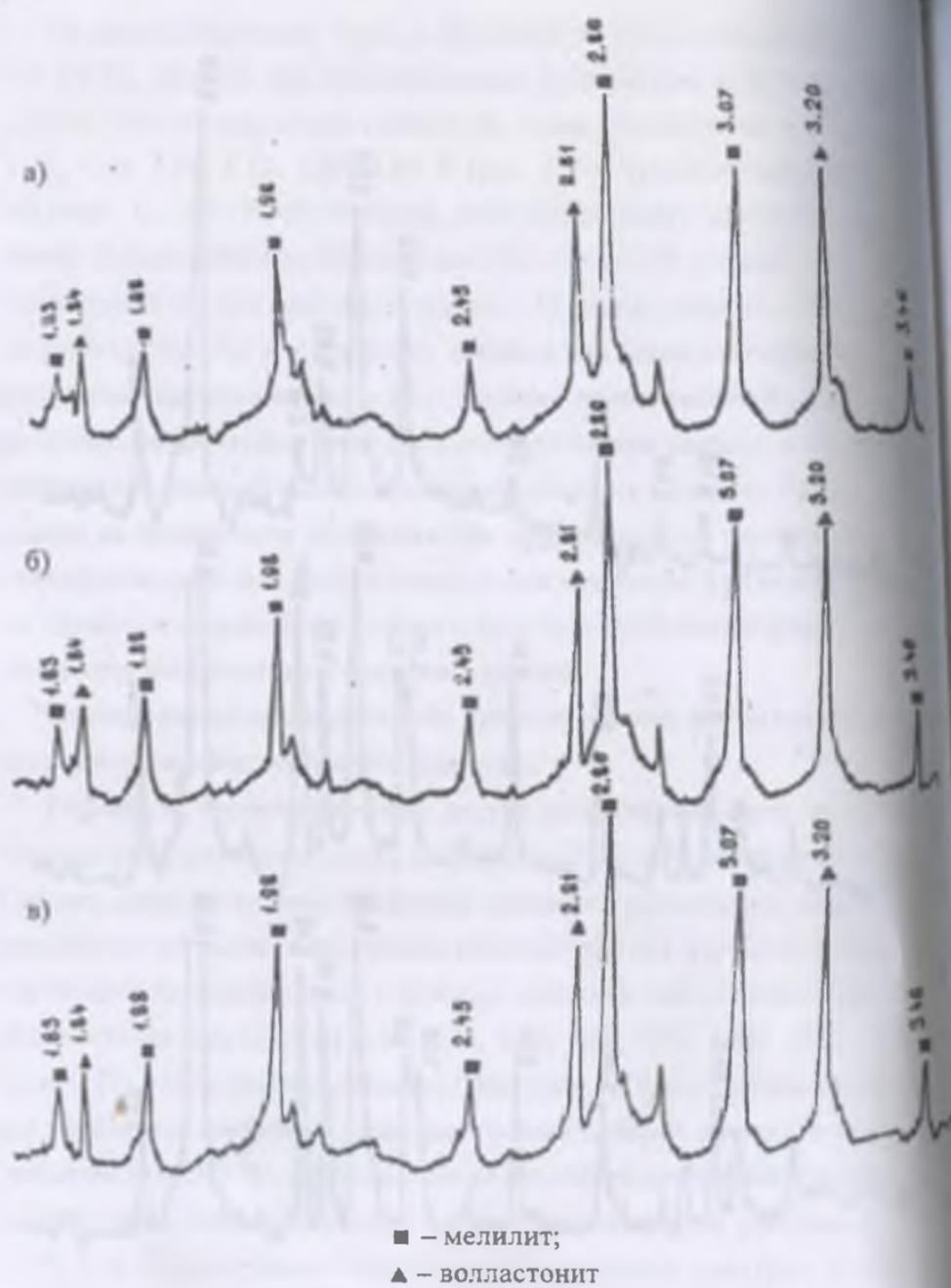
Оценку изменения содержания кристаллических фаз проводили методом относительного количественного анализа.

Рефлексов, характеризующих другие модификации серы не обнаружено, что подтверждает переход всех модификаций в ромбическую и моноклинную. Однако, дифрактограмма фосфорно-шлакового наполнителя показывает, что независимо от данного интервала температуры для изучаемого наполнителя характерна кристаллическая структура мелилита, псевдоволластонита с d -расстоянием 3,43; 3,23; 3,06; 2,86; 2,81; 2,45; 1,98; 1,88 Å (рис. 2.17). На дифрактограмме мастики (рис. 2.18) с повышением температуры появляется аморфная фаза, содержание которой достигает наибольшего значения при 200 °С, образованию ее способствуют анодные глобулы полимерной серы, присутствующие в закристаллизованном расплаве серы (рис. 2.19). Так, на электронно-микроскопическом снимке серы (рис. 2.19а) видно, что даже при температуре 160°C в затвердевшем расплаве кристаллической серы содержатся некоторые элементы длинных цепей, характерные для ω -модификации полимерной серы, что, соответственно, уменьшает количество кристаллической модификации серы и повышает физико-механические свойства мастик.



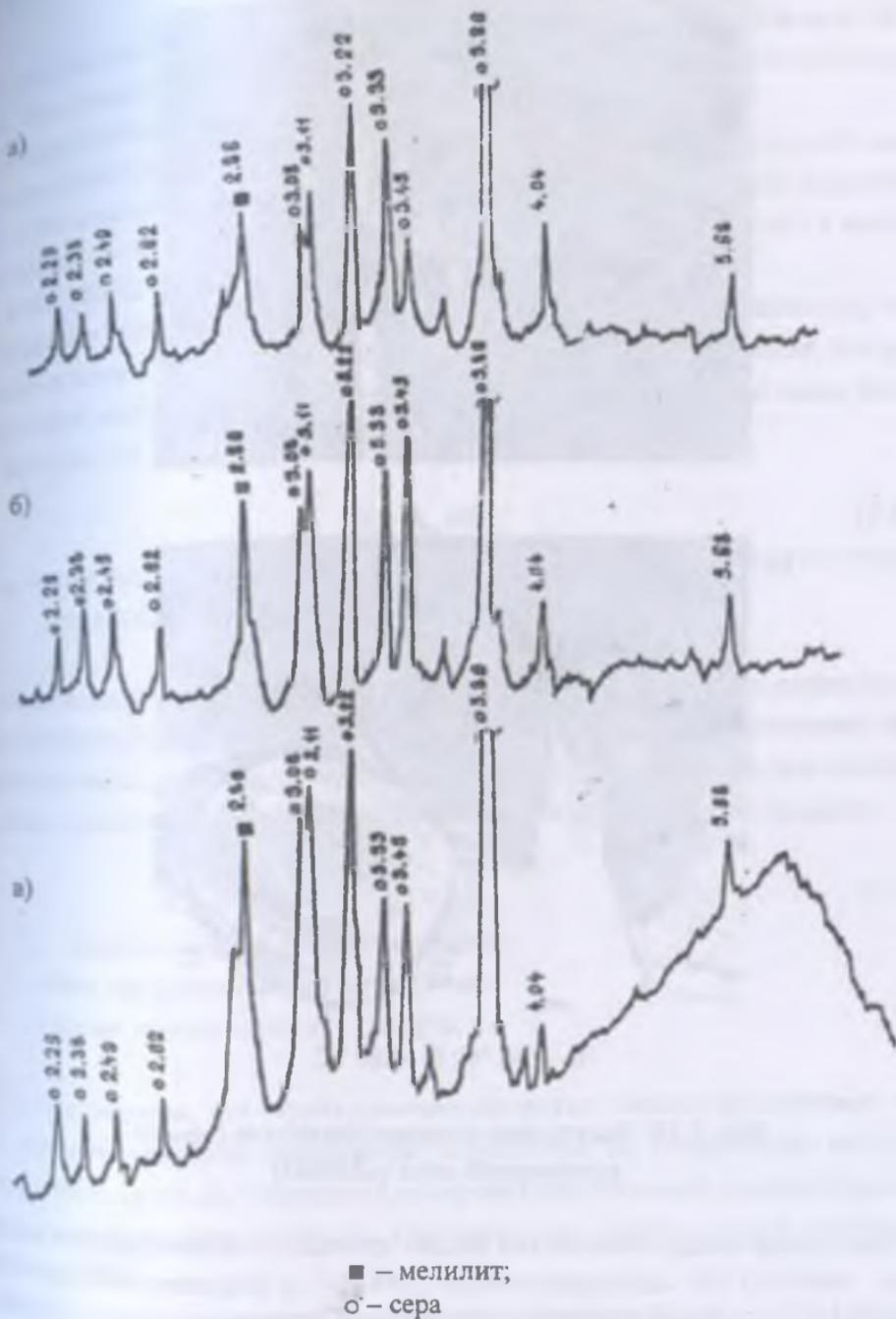
а – 120 °С; б – 160 °С; в – 200 °С

Рис. 2.16. Рентгенограммы серы, выдержанной при различных температурах



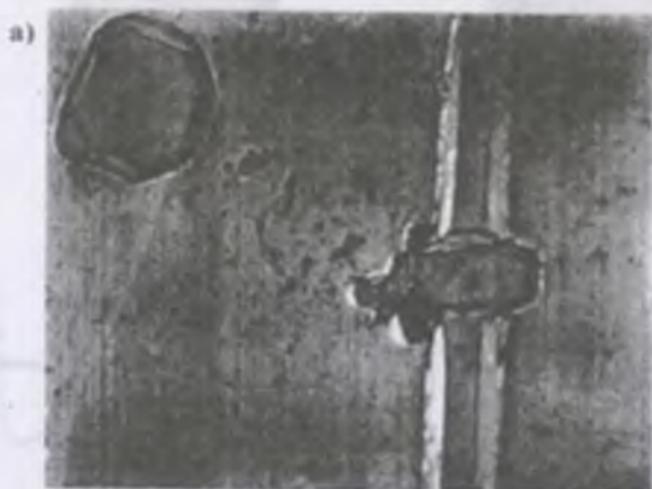
а — 120 °С; б — 160 °С; в — 200 °С

Рис. 2.17. Рентгенограммы плотного фосфорного шлака, выдержанного при различных температурах



а — 120 °С; б — 140 °С; в — 180 °С

Рис. 2.18. Рентгенограммы мастики, полученной при различных температурах



а – 160 °С; б – 180 °С

Рис. 2.19. Электронно-микроскопические снимки полимерной серы ($\times 25000$)

Электронно-микроскопический анализ проводили на электронном микроскопе ЭМВ-100 БР, микроанализаторе ЭММА-2 с разрешающей способностью 50\AA методом предварительно оттененной платиноуглеродной реплики. Для выявления структуры материала применялось травление свежего образца 2% плавиковой кислотой. Время травления подбиралось экспериментально.

Ранее отмечено, для каждой модификации серы характерна разная вязкость, что немаловажное значение имеет при разработке технологических параметров приготовления серных композиций.

Определение оптимальной температуры приготовления исследуемой мастики осуществлялось по результатам исследований структурной пластической прочности и скорости прохождения ультразвука, проведенных в интервале 120...180°C.

Величину пластической прочности (P_T) вычисляли по предельному погружению конуса высотой h , вызываемому нагрузкой F , предполагая, что при погружении конуса в системе имеет место течение слоя системы вдоль боковой поверхности конуса:

$$P_T = k_\alpha F/h^2, \quad (2.13)$$

где k_α – константа прибора, значения которой зависят от угла осевого сечения конуса α .

Определение однородности структуры исследуемых мастик осуществлялось ультразвуковым импульсным методом по скорости прохождения акустических волн, согласно методике /183/, которая определялась как отношение базы прозвучивания к времени прохождения ультразвука по формуле:

$$C_L = l/\tau, \quad (2.14)$$

где C_L – скорость прохождения ультразвука;

l – база прозвучивания, равная 1,5 см;

τ – время прохождения ультразвука, с.

Таким образом, для структурно-механических свойств дисперсных систем применялся метод пенетрации, основанный на погружении конуса в твердеющие системы. Результаты измерения пластической прочности на коническом пластометре получены в соответствии с требованиями описанных в работе /184/.

Результаты исследования структурной прочности P_T (рис. 2.20а) показывают, что уменьшение ее от 46 г/см² до 23 г/см² при 140°C, обуславливающееся снижением вязкости расплава серы, согласуется с данными о переходе ромбической серы в моноклинную.

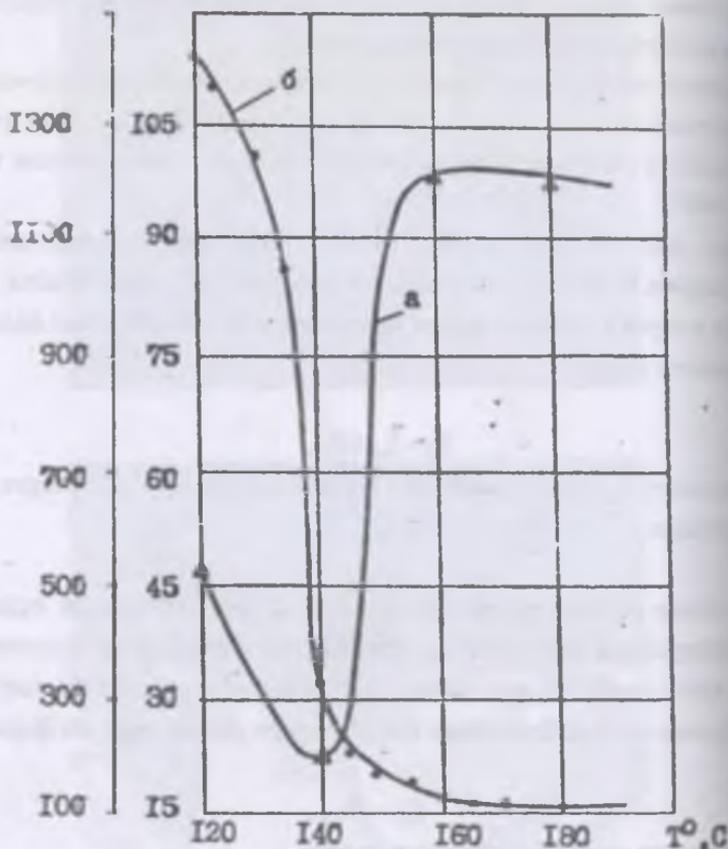
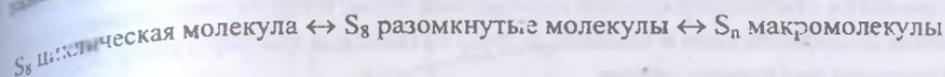
$C_L, \%/см$ $P_T, \text{r}/см^2$


Рис. 2.20. Зависимость структурной прочности P_T (а) и скорости прохождения ультразвука C_L (б) мастики от температуры

Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому повышению пластической прочности до $98 \text{ г}/см^2$ в интервале $140...180^\circ C$, что соответствует образованию вязкой аморфной пластической серы - S_{μ} , появляющейся в значительных количествах при $160^\circ C$ и выше [146]. Однако, только лишь с увеличением содержания S_{μ} при повышении температуры трудно объяснить такое увеличение вязкости до $187^\circ C$, а затем плавное ее уменьшение. Объясняется это явление исходя из современных представлений о процессе полимеризации серы. В [185, 186] установлено, что пластическая сера представляет собой длинные цепи, образующиеся в результате разрыва колец S_8 , причем при $160^\circ C$ эти цепи начинают полимеризоваться, образуя макромолекулы

ческой серы. Таким образом, в жидкой сере при температуре выше 160°C устанавливается равновесие:



При температуре выше 187°C макромолекулы резко рвутся, что приводит к снижению вязкости и, соответственно, пластической прочности.

Выше изложенные представления известны под названием «теории длинных цепей», доказательствами которой являются следующие положения:

- высокая вязкость S_n характерна для полимеров с длинными цепями;
- охлажденная S_n дает тонкие эластичные нити, которые могут быть вытянуты в 800 раз и обладают волокнистой структурой, что характерно для полимеров.

Результаты прозвучивания мастики ультразвуковыми импульсами (рис. 2.206) указали на стабилизацию скорости акустических волн C_L (130...120 м/с) при $160...180^{\circ}\text{C}$, что подтверждается однородностью внутренней структуры мастики в данном интервале температур /187/.

Необходимо отметить, что «термостабильность» полимерной серы имеет самостоятельный смысл, под которым подразумевается ее устойчивость к переходу в растворимые аллотропные формы в данных условиях – конкретной среде, при определенной температуре и продолжительности. Термостабильность полимерной серы обычно измеряется обратной величиной скоростью перехода серы в растворимые аллотропные формы. Для того, чтобы получить стабилизированную полимерную серу, используют стабилизаторы, роль которых заключается в том, что в процессе получения полимерной серы они присоединяются в концах полимерной цепи, «насыщая» свободные валентности и обрывая процесс полимеризации.

Известно, что кинетика перехода стабилизированной полимерной серы в аллотропные формы при данной температуре определяется несколькими факторами:

- термодинамической устойчивостью ее макромолекул, которая возрастает с уменьшением их молекулярной массы;
- реакционной способностью макромолекулы полимерной серы по отношению к веществам, входящим в состав конкретной среды, в которой происходит процесс;
- способностью различных компонентов среды вступать с химическое взаимодействие с макромолекулами, образующимися в начальной стадии распада стабилизированной полимерной серы при разрыве ее цепей, присоединяясь к концевым атомам.

Таким образом, в процессе перехода стабилизированной полимерной серы в аллотропные формы появляется промежуточная стадия – образование макромолекул стабилизированной полимерной серы, которая обеспечивает образование аморфного гало в мастике за счет пятиоксида фосфора, содержащегося в плотном фосфорном шлаке.

2.7. Исследование влияния пятиоксида фосфора на структуру и свойства мастик

Как уже отмечалось, характерной особенностью фосфорных шлаков фосфоритной мелочи является присутствие в них фосфорного ангидрида, содержание которого согласно [141] в отдельных пробах плотных шлаков Ждановского АО «Химпром» колеблется в пределах 0,5...3,2; в фосфоритной мелочи – 25,25...31,2%.

Имеющиеся в настоящее время данные [95] содержат сведения о влиянии фосфора и фосфинов на структуру и свойства серных мастик, соответствующих по своему составу фосфорным шлакам и фосфоритной мелочи. Однако влияние фосфорного ангидрида на структуру мастик не было изучено.

Для получения достоверных результатов влияния пятиоксида фосфора на структуру изучаемых составов мастик проводились комплексные исследования с применением методов малоуглового рентгеновского рассеивания, электронной микроскопии и рентгенографического анализов [188].

Для количественной оценки аморфной части системы сера – ФШН (фосфорно-шлаковый наполнитель) были использованы дифрактограммы образцов мастик, полученных при 120...200°C, и серы без наполнителя при этих же температурных условиях.

Экспериментальные кривые (рис. 2.21) показывают, что в исходной сере аморфная часть с повышением температуры уменьшается, а в системе сера – ФШН увеличивается. Вероятно, это объясняется отличием по структуре полимерной модификации серы, образованию которой в исследуемой системе способствуют компоненты фосфорного шлака. Появление аморфной фазы в системе предполагает необходимость учета наличия неоднородностей в субмикроскопической структуре мастики. Для количественной оценки распределения микронеоднородности использован метод малоуглового рассеивания (МУР) согласно методике [189], которая основана на зависимости высоты аморфного гало от интенсивности дифракционного отражения кристаллической серы межплоскостным расстоянием $d = 3,86 \text{ \AA}$ в исследуемом материале (от 20 до 1000 \AA).

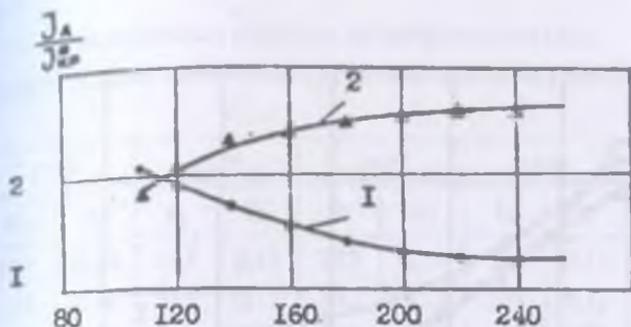


Рис. 2.21. Зависимость количества аморфной фазы исходной серы (1) и системы сера – ФШН (2) от температуры

Для получения дифрактограммы РМУ в области $2\theta = 4 \dots 30'$ применена установка КРМ-1 на медном фильтрованном излучении ($U=35\text{кВ}$, $J=20\text{ма}$, коллимация щелевая 0,05; 0,1; 0,05, высота пучка 10мм, давление в рабочем объеме приставки не более 13,3 МПа). Обработка результатов измерений осуществлялась на ЭВМ «Искра-1256» по специально составленной программе в соответствии с описанной методикой /190/. Толщина исследуемых образцов – 0,2...0,3мм. Тонкую пластинку (1мм) обрабатывали до указанной толщины, затем выдерживали в абсолютном спирте и высушивали.

Радиус неоднородности (R_i) определен по формуле /191/:

$$R_i = 0,77R_0; \quad (2.15)$$

$$R_0 = 0,644\sqrt{-\alpha}. \quad (2.16)$$

где R_0 – форма неоднородности;
 α – функция наклона $\lg J$ от φ^2 .

Средний эффективный радиус определяли по известной /192/ формуле:

$$R = \Sigma R_i^3 \cdot k_i / \Sigma k_i^2, \quad (2.17)$$

где k_i – относительное количество;
 R_i – радиус неоднородности.

Анализ малоуглового рассеивания исходной серы (рис. 2.22) показывает, что повышение температуры от 120 до 200°C незначительно влияет на суб-микроскопическую структуру серы.

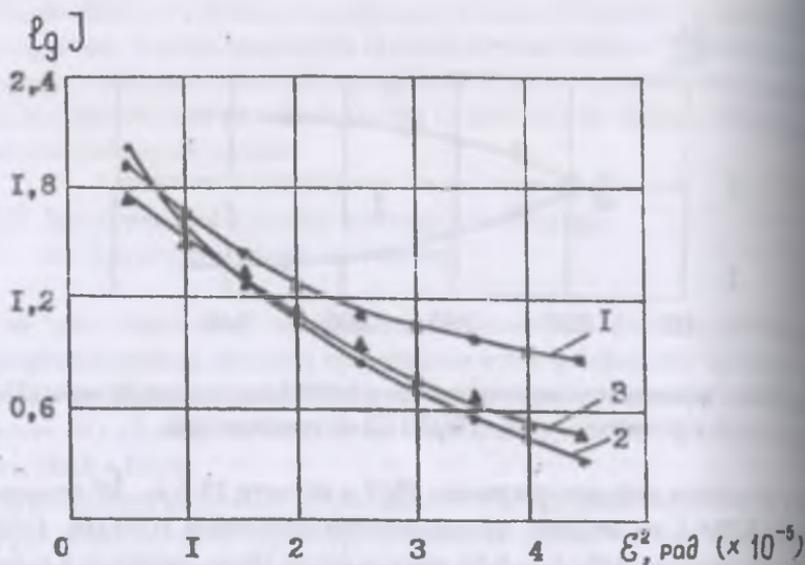


Рис. 2.22. Логарифмические кривые интенсивности рассеивания серы при малых углах: 1 – 120 °С; 2 – 160 °С; 3 – 200 °С.

Результаты значения эффективного радиуса (табл. 2.9) свидетельствуют о наименьшем значении эффективного радиуса при 160 и 200 °С и с повышением температуры оно становится незначительным, что соответствует полноразмерности серы, обуславливая, тем самым однородность субмикроскопической структуры при 200 °С.

Логарифмические кривые интенсивности РМУ системы сера – ФШН показывают существенное изменение структуры серы с введением фосфорного шлака (рис. 2.23), особенно с увеличением температуры.

При 120 °С фосфорный шлак практически не влияет на характер рассеивания рентгеновских лучей системы сера – ФШН, в то время как исследуемая система при 160 °С становится разнородной по субмикроскопической структуре, т.к. появляются рассеивающие центры размерностью ионного порядка, что характерно фосфорному шлаку.

Повышение температуры обработки системы до 200 °С обуславливает появление на кривой интенсивности рассеивания двух различных по природе неоднородностей (участок A_1 и A_2). Участок A_1 относится к неоднородности до 250 Å, а A_2 – более 250 Å. Появление участка A_2 на кривой интенсивности рассеивания объясняется укрупнением частиц серы, т.е. образованием полимерной модификации серы в матрице ромбической.

Таблица 2.9

Рассчитанные радиусы неоднородности (R_i), их относительное количество (K_i) и эффективный радиус ($R_{эфф}$)

| Состав, мас. % | 120° | | 140° | | 160° | | 180° | | 200° | |
|------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|
| | R_i | K_i | R_i | K_i | R_i | K_i | R_i | K_i | R_i | K_i |
| сера (100) | 377 | 0,10 | 412 | 0,12 | 288 | 0,10 | 358 | 0,11 | 344 | 0,11 |
| | 333 | 0,10 | 315 | 0,11 | 342 | 0,13 | 335 | 0,12 | 890 | 0,11 |
| | 320 | 0,11 | 293 | 0,12 | 217 | 0,09 | 199 | 0,08 | 254 | 0,11 |
| | 185 | 0,07 | 243 | 0,10 | 271 | 0,13 | 283 | 0,12 | 271 | 0,12 |
| | 319 | 0,14 | 96 | 0,05 | 138 | 0,07 | 228 | 0,11 | 130 | 0,07 |
| | 176 | 0,08 | 251 | 0,13 | 174 | 0,10 | 194 | 0,10 | 229 | 0,13 |
| | 169 | 0,09 | 215 | 0,13 | 138 | 0,09 | 211 | 0,12 | 143 | 0,08 |
| | 163 | 0,09 | 155 | 0,10 | 195 | 0,14 | 172 | 0,11 | 103 | 0,07 |
| | 188 | 0,11 | 197 | 0,14 | 99 | 0,08 | 182 | 0,13 | 99 | 0,07 |
| | 182 | 0,11 | - | - | 93 | 0,07 | - | - | 174 | 0,13 |
| $R_{эфф} = 267$ | | $R_{эфф} = 267$ | | $R_{эфф} = 235$ | | $R_{эфф} = 250$ | | $R_{эфф} = 237$ | | |
| сера-ФШН (50:50) | 333 | 0,09 | 394 | 0,13 | 352 | 0,11 | 320 | 0,08 | 404 | 0,09 |
| | 331 | 0,11 | 278 | 0,11 | 398 | 0,14 | 373 | 0,08 | 327 | 0,08 |
| | 339 | 0,13 | 296 | 0,13 | 298 | 0,12 | 293 | 0,08 | 250 | 0,07 |
| | 189 | 0,08 | 212 | 0,10 | 227 | 0,10 | 325 | 0,10 | 371 | 0,12 |
| | 242 | 0,11 | 168 | 0,09 | 253 | 0,13 | 222 | 0,07 | 419 | 0,15 |
| | 233 | 0,12 | 207 | 0,12 | - | - | 329 | 0,12 | 271 | 0,11 |
| | 162 | 0,09 | 167 | 0,11 | 295 | 0,18 | 162 | 0,06 | 260 | 0,11 |
| | 172 | 0,10 | 143 | 0,10 | 156 | 0,10 | 172 | 0,07 | 261 | 0,12 |
| | 166 | 0,10 | - | - | - | - | 363 | 0,17 | - | - |
| | 111 | 0,07 | 145 | 0,11 | 145 | 0,12 | 357 | 0,17 | 283 | 0,15 |
| $R_{эфф} = 254$ | | $R_{эфф} = 251$ | | $R_{эфф} = 292$ | | $R_{эфф} = 337$ | | $R_{эфф} = 329$ | | |

Таким образом, в субмикроскопической структуре системы сера - ФШН при 200°С наблюдаются различные по природе неоднородности, вызванные наличием микропор в стеклофазе фосфорного шлака радиусом до 250 Å и укрупнением частиц серы радиусом более 250 Å.

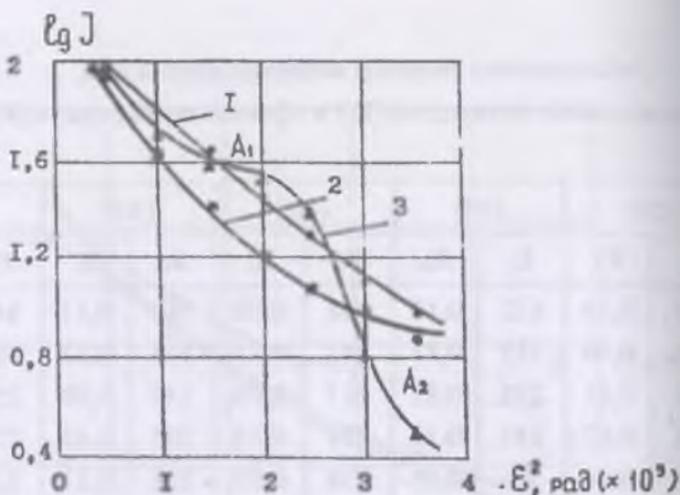


Рис. 2.23. Логарифмические кривые интенсивности рассеивания системы сера – ФШН при малых углах: 1 – 120 °С; 2 – 160 °С; 3 – 200 °С.

Характер изменения радиусов микронеоднородности системы максимального (R_{\max}), минимального (R_{\min}) и эффективного ($R_{\text{эфф}}$) при различной температуре (рис. 2.24) свидетельствует, что повышение температуры от 120 до 160 °С способствует увеличению максимального радиуса неоднородности при дальнейшем повышении температуры до 200 °С значение его остается постоянными, в то время как минимальный радиус неоднородности повышается в интервалах 120...140 °С и 180...200 °С.

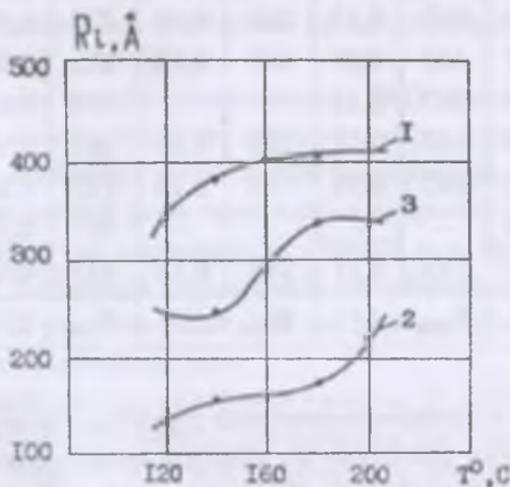


Рис. 2.24. Зависимость размеров максимальных (1), минимальных (2) и эффективных (3) радиусов неоднородности системы сера – ФШН от температуры

Однако, значение эффективного радиуса неоднородности системы изменяется в области 140...180°C и остается постоянным при 180°C. Поэтому, видимо, это значение температуры является оптимальным для создания более

Данные дифрактограмм рентгеновского малоуглового рассеивания подтверждают результаты электронно-микроскопического анализа (рис. 2.25 и 2.26), которые показывают, что повышение температуры приводит к переходу от неупорядоченной формы через образование крупных, иногда геометрически правильных, к сложноупорядоченным дендровидным формам. Введение фосфорно-шлакового наполнителя приводит к слиянию глобул в

полимолекулярные образования, что объясняется влиянием модификаций серы на структуру и свойства мастик на основе фосфорного шлака (рис. 2.27). Результаты малоуглового рассеивания мастики на основе фосфоритной мелочи показали, что в данной системе сера-наполнитель отсутствуют какие-либо признаки образования аморфной фазы и, соответственно, аморфного гала. Однако, данные рентгенограмм свидетельствуют о появлении рефлексов с межплоскостным расстоянием 4,08; 3,99; 3,53; 3,04; 2,67; 2,28; 2,09 Å (рис. 2.28), относящиеся к полимерной модификации серы, стабилизация которой обусловлена значительным содержанием пятиоксида фосфора, содержащегося в фосфоритной мелочи.

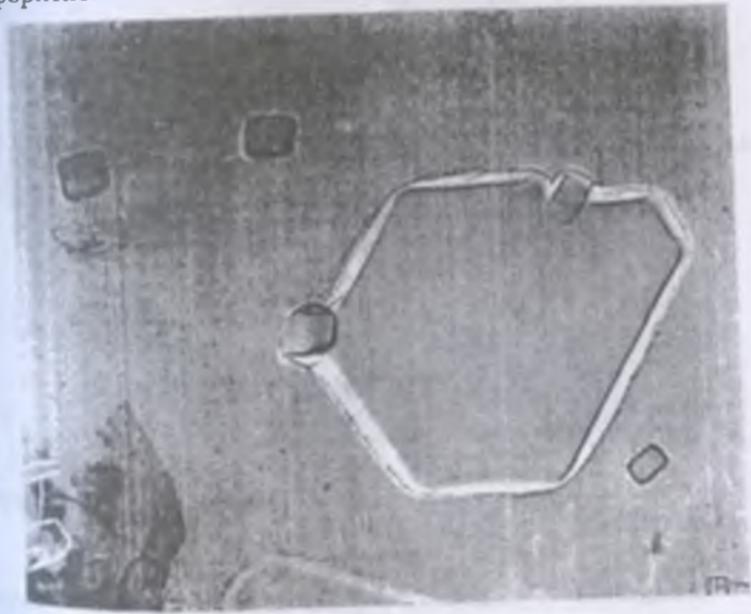


Рис. 2.25. Электронно-микроскопический снимок серы (×31000), выдержанной при температуре 140°C.



Рис. 2.26. Электронно-микроскопический снимок серы ($\times 31000$), выдержанной при температуре 200°C .



Рис. 2.27. Электронно-микроскопический снимок полимерной серы в мастике ($\times 32000$), выдержанной при температуре 160°C .

Помимо стабилизации полимерной серы в матрице мастики структура становится уплотненной и однородной, что, очевидно, и приводит к изменению физико-механических свойств мастики на основе фосфоритной мастики по сравнению с мастиками из фосфорного шлака.

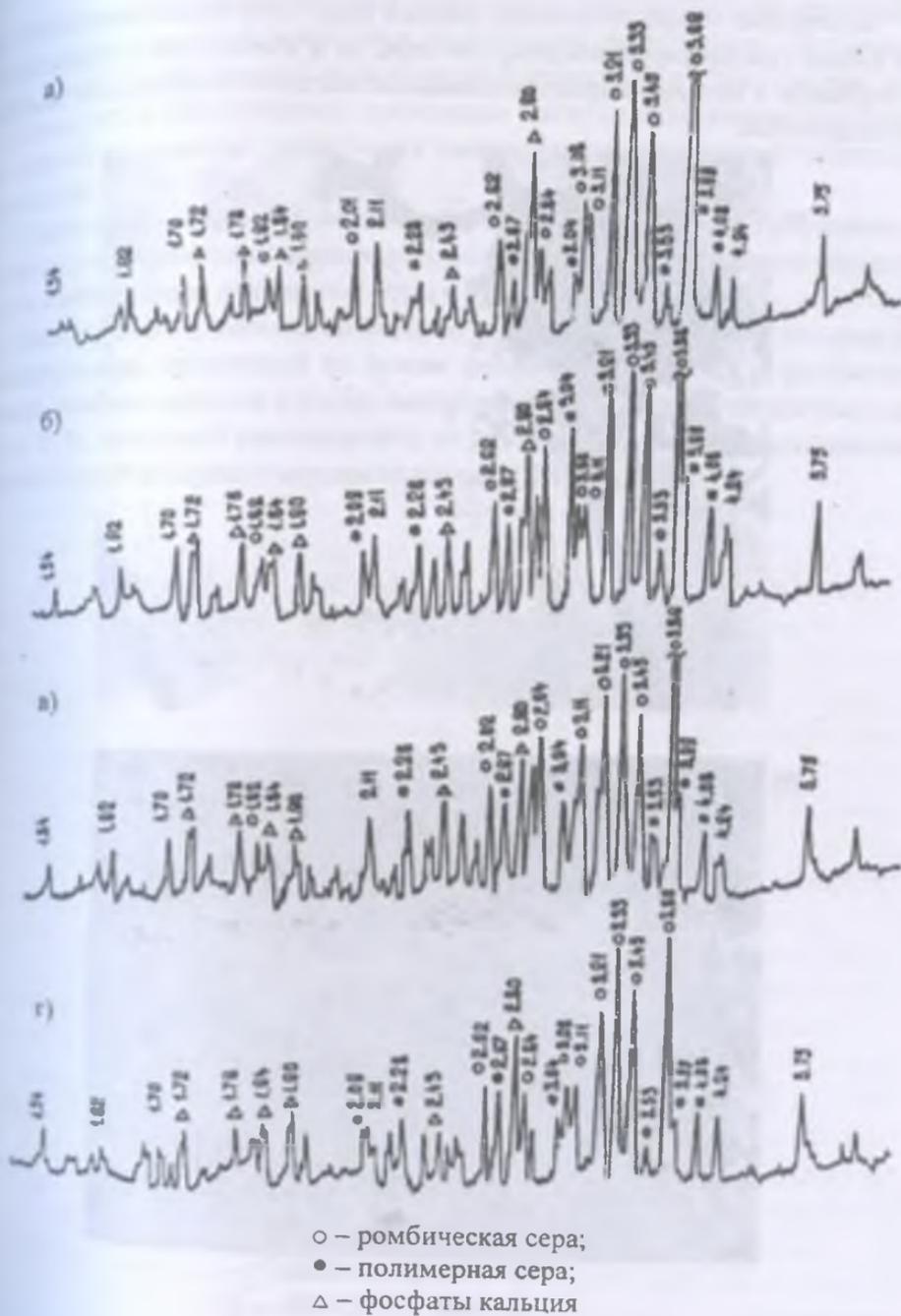


Рис. 2.28. Рентгенограмма мастики на основе фосфоритной мелочи при температуре 140°C (а), 160°C (б), 180°C (в) и 200°C (г).

Глава 3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРСЕРНЫХ БЕТОНОВ

3.1. Теория структурообразования полимерсерных бетонов

Одним из важнейших этапов создания композиционных материалов с использованием новых видов вяжущих, каким в рассматриваемом случае является сера, является изучение основных закономерностей их структурообразования на границе «заполнитель-сера» с учетом свойств исходных материалов и количественного их соотношения

Наибольшее практическое значение имеет доведение этих закономерностей до количественных зависимостей, что позволяет использовать их в выполнении технологических и экономических расчетов.

Углубленное изучение влияния составляющих на свойства смеси и формирование структуры, определяющей физико-механические свойства материала, с использованием единого методологического подхода позволяет получить надежные и сопоставимые количественные зависимости.

Полимерсерный бетон аналогично полимерному имеет единую теорию структурообразования, сущность которой заключается в выявлении существующих закономерностей, обуславливающих тем, что основные физико-химические взаимодействия связующего происходят на границе с поверхностью мелкодисперсного наполнителя, а характер этого взаимодействия определяется правилом экстремальных значений. Данная теория разработана в результате комплексных фундаментальных исследований НИИЖБа и Института физической химии АН СССР /196/.

Структура любого твердого материала представляет собой соотношение расположенных в пространстве отдельных первичных элементов и характеристики сил, соединяющие эти элементы.

Экспериментально установлено, что клеящие мастики с оптимальными свойствами могут быть получены при дисперсности наполнителя в пределах $3000 \dots 5000 \text{ см}^2/\text{г}$. Оптимальная степень наполнения мастик образуется практически при наиболее плотной упаковке наполнителей. При этом на границах раздела фаз образуются упорядоченные ориентированные структуры, состоящие из надмолекулярных образований глобулярного и частичечного типа, которые в зависимости от ковалентной связи сера-наполнитель и надмолекулярной морфологии и определяют основные параметры микроструктуры клеящей.

Научно обоснованное проектирование состава полимерсерного бетона можно представить в виде ряда последовательных этапов (рис. 3.1).

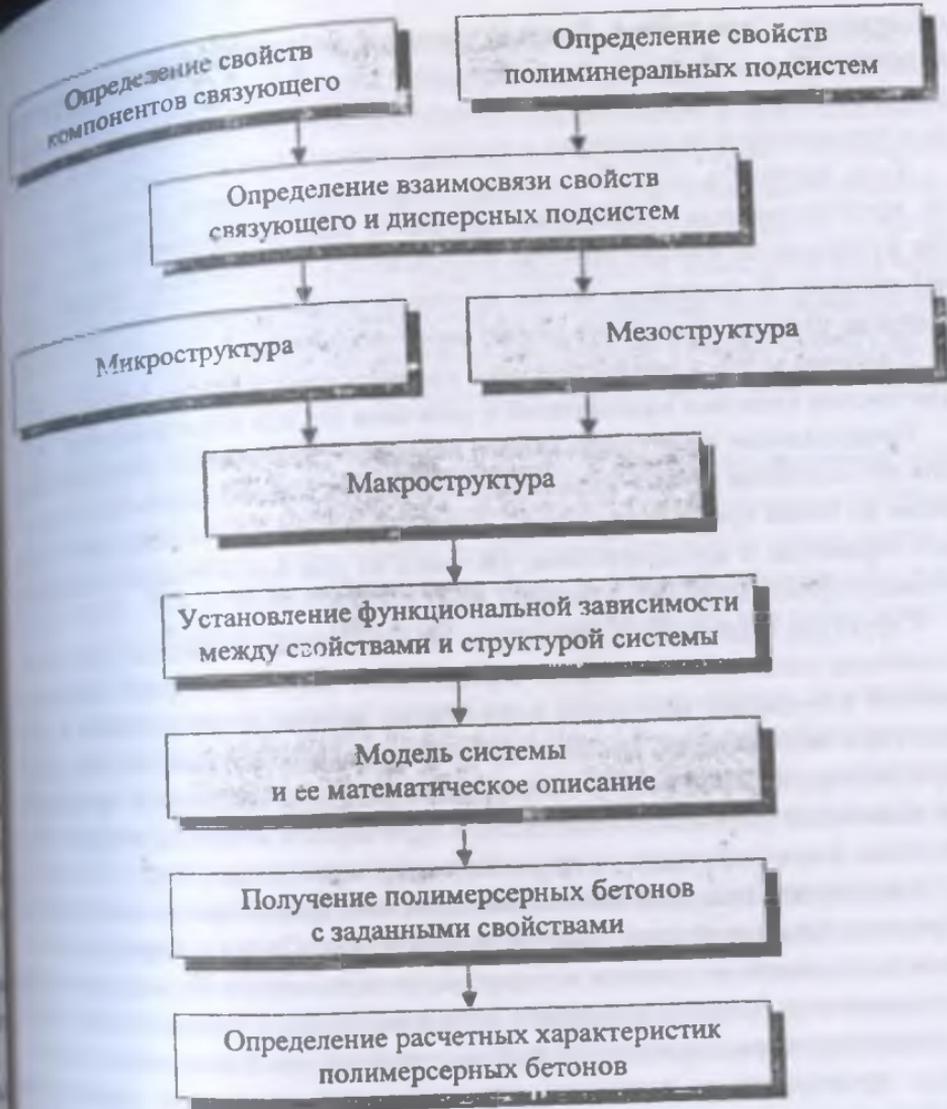


Рис. 3.1. Принцип последовательного определения оптимальных многокомпонентных систем полимерсерных бетонов

Теоретические основы подбора составов полимерсерных бетонов рассматривались исходя из условий достижения наибольшей плотности и наименьшего расхода серы при сохранении высоких показателей прочностных и других физико-механических свойств композиций. Так как удельная поверхность заполнителей по отношению к удельной поверхности мелкодисперсной фракции наполнителей в большинстве случаев составляет 1...2%, то можно допустить, что первоначально образование структуры полимерсерного бетона

происходит в две стадии. Вначале смешивается мелкодисперсная фракция наполнителя с расплавом серы и образуется клеящая мастика, которая равномерно заполняет межзерновое пространство и обволакивая зерна более крупных наполнителей, склеивает их в прочную монолитную структуру.

Если прочность зерен наполнителя превышает прочность клеящей мастики, кратковременная и длительная прочность полимерсерного бетона и другие физико-механические свойства определяются адгезионными свойствами этой мастики. В противном случае, прочность полимерсерного бетона определяется по прочности наиболее слабых зерен наполнителей.

Свойства мезо- и макроструктуры полимерсерного бетона определяются плотностью упаковки наполнителей и наличием тех или иных дефектов.

Предложенная структурная модель полимерсерного бетона позволяет выделить его основные физико-механические свойства и закономерности их изменения на более простых системах — мастиках, а затем, определив оптимальные параметры и характеристики, уточнить их для более сложных систем полимерсерных растворов и бетонов.

Структура и свойства наполненных мастик как гетерогенных многокомпонентных систем, в общем виде определяются двумя факторами: первый заложен в принципе получения наполненных мастик путем введения в расплав серы наполнителей, различающихся по физической и химической структуре, размеру и форме частиц и содержанию их в системе; второй — результат тех изменений физических свойств структуры серной матрицы, которые обусловлены взаимодействием на границе раздела сера—твердое тело.

В результате адсорбционного взаимодействия вблизи частиц наполнителя образуется граничный слой, толщина которого колеблется в широких пределах в зависимости от природы и поверхности наполнителя. По мере удаления от поверхности свойства граничного слоя изменяются и четкая граница между поверхностным слоем и серой в объеме отсутствует. Размывание границы проявляется в результате незначительных изменений физических свойств при постепенном переходе из одной зоны в другую.

Известны различные теории, объясняющие природу и способы проявления адгезии по границам контакта связующего с наполнителем: адсорбционная, электрическая, диффузионная и др. В отношении полимерсерных бетонов приемлема механическая и, в связи со стабилизацией полимерной фракции серы, химическая трактовка природы адгезии. Для исследования природы адгезии необходимо изучать слои сцепления в конгломератах, характер образования соответствующих структур в контактной зоне, состав компонентов в которой связаны с микрогеометрией поверхности наполнителя, фазовым составом мастики и его изменением в контактной зоне, взаимодействующих фаз, внешними условиями и т.п.

В зависимости от характера связей контактируемых частиц – кристаллов и их частиц, микронаполнителя; макромолекул и др. – различают (по Ребиндеру (РА)) однородные коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные материалы. Результаты исследований показали, что полимерсерные композиционные материалы в конденсационную. В образовании коагуляционной структуры участвуют сравнительно слабые силы молекулярного взаимодействия между молекулами серы – ван-дер-ваальсовы силы сцепления, действующие через прослойки расплава. Так как величина сил Ван-дер-Ваальса зависит от расстояния между молекулами, то сцепление увеличивается с их сближением при уплотнении.

За счет подвижных прослоек и теплового броуновского движения серная мастика с коагуляционной структурой обладает тиксотропными свойствами, обуславливающие восстановление разрушенной структуры после снятия напряжений. Чем меньше концентрация твердой фазы и, следовательно, толще прослойки расплава серы между частицами наполнителя, тем более резко выражена тиксотропность системы.

Переход коагуляционной структуры в конденсационную, возникающую при непосредственном взаимодействии в соответствии с ковалентными связями серы с поверхностью твердой части полимерсерного конгломерата, обеспечивает высокую прочность и необратимое разрушение под действием механических и тепловых напряжений.

С увеличением абсолютного объема твердой фазы и, следовательно, плотности прослоек серы в конгломерате прочность мастики возрастает за счет максимального количества макромолекул в системах «сера-наполнитель».

Существенную роль в упрочнении оптимальных структур играют и некоторые дополнительные факторы – избыточная поверхностная энергия, минимум пор в контактной зоне и др.

3.2. Мастичная часть

Мастичная часть серного бетона, получаемая в результате перемешивания расплава серы с наполнителем, во многом определяет свойства как серобетонной смеси, так и затвердевшей композиции. Первое, что характеризует мастичную часть, – это соотношение, например, по массе между серой и наполнителем.

Это соотношение можно условно оценивать по аналогии с цементными бетонами как водоцементное отношение, т.е. отношение жидкой фазы и мел-

кодисперсной. При этом необходимо учитывать, что все количество серы переходит в твердое состояние.

Оптимальное соотношение между расплавами серы и наполнителя определяется исходными свойствами этих материалов и влияет как на прочность, так и на клеящую способность мастичной части.

Наполнитель может быть охарактеризован следующими свойствами: размерами зерна, формой зерна. Эти свойства определяют такими показателями, как удельная поверхность наполнителя и пустотность.

Водопоглощаемость зерен наполнителя зависит от породы (минерального состава), которая может быть оценена пористостью самого материала. Значение этой характеристики необходимо учитывать при расчете количества серы в составе, особенно для легких полимерсерных бетонов, водопоглощаемость крупного заполнителя которых значительна.

Соотношение между серой и наполнителем при максимальной прочности состава, как показали результаты исследований, для наполнителя с удельной поверхностью $4880 \text{ см}^2/\text{г}$ находится в пределах 1:1, с удельной поверхностью $2600 \text{ см}^2/\text{г}$ — 1:2,5, а $735 \text{ см}^2/\text{г}$ — 1:3,5.

Анализ литературных данных показал, что в качестве наполнителя чаще всего в составах полимерсерных бетонов применяют кварцевый песок, который относится к неорганическим гетероцепным полимерным окислам [197]. В процессе помола происходит дробление зерен песка до мельчайших частиц, высокой поверхностной активностью благодаря частичному разрыву силовых связей Si-O-Si в кристаллической решетке кварца. С изменением размера зерен песка во время помола происходит изменение их формы. Частицы размером 200 мкм имеют наряду со свежими поверхностями изломанного много природных поверхностей. Частицы размером 10...200 мкм в большинстве своем имеют свежие поверхности в изломе и ярко выраженный рельеф. Частицы мельче 10 мкм представляют собой осколки с гладкими поверхностями. Поэтому чрезмерное увеличение тонкости помола ведет к постепенному уменьшению шероховатости и уравниванию форм зерен [198]. Реакционная способность молотого песка определяется энергией кристаллической решетки частичек, которая тем больше, чем больше она искажена в результате помола и зависит не только от их дисперсности, но и от температуры [199]. При определенной температуре расплава серы имеется оптимальный размер частиц, которые обладают максимальной поверхностной энергией, соответственно реакционной способностью.

Ранее было отмечено, что между собой молекулы серы, независимо от длины, связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса [197]. Межмолекулярно,

Взаимодействие гораздо слабее взаимодействия атомов в цепи. В кварце межмолекулярные связи заменены более прочными ковалентными.

Межмолекулярное взаимодействие ограничивает подвижность молекул серы. Межмолекулярные силы стремятся стянуть гибкие молекулы и упаковать их как можно плотнее, однако этому противодействует тепловое движение, в результате чего в расплаве образуются ассоциаты молекул, своеобразные надмолекулярные образования. Влияние отдельных молекул при этом значительно ослабевает и свойства серы зависят, главным образом, от характера надмолекулярных образований.

При охлаждении расплава образуются прочные кристаллические надмолекулярные образования, слабо связанные между собой в массе серы. Поэтому процесс термоусадки, который неизбежен при фазовом переходе, вызывает внутренние напряжения, силовые линии которых, наиболее вероятно, проходят по границе надмолекулярных образований. Сера химически инертна по отношению к кварцу и оксидным наполнителям, т.е. такая контактирующая система, является равновесной, а химические потенциалы компонентов одинаковы [200]. Это подтверждается рентгенофазовым и термографическим анализами серы, кварца и системы S+SiO₂ [201].

Термодинамические расчеты показывают, что химические реакции между серой и наполнителями в нормальных условиях невозможны. Если предположить, что в результате реакции образуется сульфид кремния по уравнению: $\text{SiO}_2 + 3\text{S} = \text{SiS}_2 + \text{SO}_2$, то в этом случае свободная энергия Гиббса равна: $\Delta G = \Delta G_{\text{SiS}_2}^0 + \Delta G_{\text{SO}_2}^0 - \Delta G_{\text{SiO}_2}^0 = -164,4 - 311,4 + 856,7 = 380,9$ кДж/моль [202]. Большое положительное значение потенциала Гиббса указывает на принципиальную невозможность этого процесса. В химически равновесной системе адгезия определяется Ван-дер-Ваальсовыми силами дисперсного взаимодействия. В рассматриваемой системе адгезионные связи локализуются на атомах у поверхности раздела фаз. При этом происходит взаимонасыщение свободных валентностей граничных атомов серы и кварца, не сопровождаемое разрывом межатомных связей в объеме каждой фазы. Этот процесс объясняет возможный механизм модификации расплава серы с целью получения большего количества стабильных молекул S_n, которые замедляют «старение» серы и связанные с ним дополнительные температурные усадочные напряжения в результате аллотропного превращения. Высокая адгезия жидкой серы к поверхности частиц твердой части обусловлена также хорошей смачиваемостью и растеканием, заполнением неровностей и пор наполнителя и наполнителя серой.

Как показано выше, поверхностная энергия и натяжение расплава серы при 150°C минимальные, поэтому в таком расплаве необходимо затратить

минимум работы для преодоления сил взаимодействия молекул по их из внутренней части расплава на его поверхность. При введении в расплав наполнителя, жидкая сера обволакивает его частицы, т.е. происходит перемещение молекул серы из всего объема в поверхностный слой. Оптимальное количество молекул серы во наполнителе при оптимальной степени измельчения приводит к образованию пленки серы минимальной толщиной. Таким образом, вовлекается минимальное количество молекул расплава серы S_2 в процессе модификации с помощью частиц наполнителя. Процесс заключается в координации молекул серы вокруг частиц наполнителя и их взаимной фиксации за счет сил адгезии физико-химического происхождения.

В расплаве образуются новые, значительно меньше по размеру, надмолекулярные образования серы, соизмеримые с размером частиц наполнителя. Охлаждение рассмотренной системы приводит к переходу надмолекулярных образований расплава в кристаллические образования твердой матрицы. Таким образом, микрочастицы наполнителя играют роль центров надмолекулярного структуро- и кристаллообразования серы. Такие центры кристаллизации способствуют образованию более мелких кристаллов серы с большой удельной поверхностью, увеличение которой обуславливает повышение интегральной адгезии, которая выражается в повышении площади контакта зацеплением их шероховатыми поверхностями.

При максимальном сближении частиц наполнителя, в случае создания минимальной толщины пленки серы между ними, слабое поле взаимодействия молекул серы перекрывается более сильным полем взаимодействия молекул наполнителя и надмолекулярных структур серы вокруг его частиц. Происходит выравнивание поля напряжений всей системы. Поэтому такая система должна характеризоваться значительно меньшими внутренними напряжениями и более высокой прочностью.

При растекании расплава серы по поверхности частиц наполнителя пленку минимальной толщины максимально используются связующие свойства серы, т.к. поверхностная энергия расплава при данной температуре переходит во внутреннюю энергию собственных надмолекулярных структур и образует новые более прочные надмолекулярные структуры с частицами наполнителя. Введение наполнителя приводит к снижению расхода серы. Вторичные надмолекулярные структуры, возникающие вокруг частиц наполнителя, включают ту часть серы, которая в ненаполненной системе выполняет роль центров первичных надмолекулярных образований и не может принимать участие в связывании инертных и ее целесообразно заменить наполнителем.

3.3 Исследование роли наполнителя в формировании структуры серной мастики

Данные исследования более детально проведены Е.В. Орловской [201] на образцах-кубах мастики размером ребер 3 см. В качестве наполнителя применяется природный материал – кварцевый песок с удельной поверхностью 3075, 5100 и 6500 $\text{см}^2/\text{г}$. Соотношение сера:наполнитель для разного значения удельной поверхности было принято: 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5 и 1:3. Результаты испытаний приедены в табл. 3.1 и рис. 3.2.

Таблица 3.1

Результаты испытаний серной мастики

| S:H | Масса образца, г | | | Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ | Водонасыщение, % по массе | $R_{\text{с}}$, МПа |
|--|------------------|---------------------|--------|-----------------------------------|---------------------------|----------------------|
| | сухого | после водонасыщения | в воде | | | |
| Кварцевая мука $S_{\text{H}} = 3075 \text{ см}^2/\text{г}$ | | | | | | |
| 1:0,5 | 59,72 | 59,73 | 32,33 | 2180 | 0,02 | 34,6 |
| 1:1 | 61,33 | 61,65 | 34,39 | 2250 | 0,52 | 42,7 |
| 1:1,5 | 63,95 | 64,22 | 36,42 | 2300 | 0,42 | 50,5 |
| 1:2 | 62,08 | 62,61 | 35,50 | 2290 | 0,85 | 48,0 |
| 1:2,5 | 61,13 | 62,05 | 35,12 | 2270 | 1,51 | 35,5 |
| 1:3 | 60,04 | 61,31 | 34,27 | 2220 | 2,13 | 30,4 |
| Кварцевая мука $S_{\text{H}} = 5100 \text{ см}^2/\text{г}$ | | | | | | |
| 1:0,5 | 58,41 | 58,59 | 28,64 | 1950 | 0,31 | 30,3 |
| 1:1 | 60,13 | 60,83 | 31,92 | 2080 | 1,16 | 38,9 |
| 1:1,5 | 62,35 | 63,88 | 35,54 | 2200 | 2,45 | 48,7 |
| 1:2 | 64,38 | 65,82 | 37,46 | 2270 | 2,24 | 64,0 |
| 1:2,5 | 63,00 | 64,60 | 36,22 | 2220 | 2,56 | 52,3 |
| 1:3 | 59,50 | 61,24 | 34,19 | 2200 | 2,92 | 35,1 |
| Кварцевая мука $S_{\text{H}} = 6500 \text{ см}^2/\text{г}$ | | | | | | |
| 1:0,5 | 57,09 | 57,57 | 27,67 | 1910 | 0,85 | 28,4 |
| 1:1 | 59,95 | 60,73 | 30,76 | 2000 | 1,30 | 33,8 |
| 1:1,5 | 60,34 | 61,55 | 34,12 | 2200 | 2,00 | 40,8 |
| 1:2 | 62,85 | 65,21 | 36,90 | 2220 | 3,75 | 50,5 |
| 1:2,5 | 63,97 | 65,89 | 37,33 | 2240 | 3,00 | 60,3 |
| 1:3 | 58,33 | 60,74 | 33,98 | 2180 | 4,13 | 40,4 |

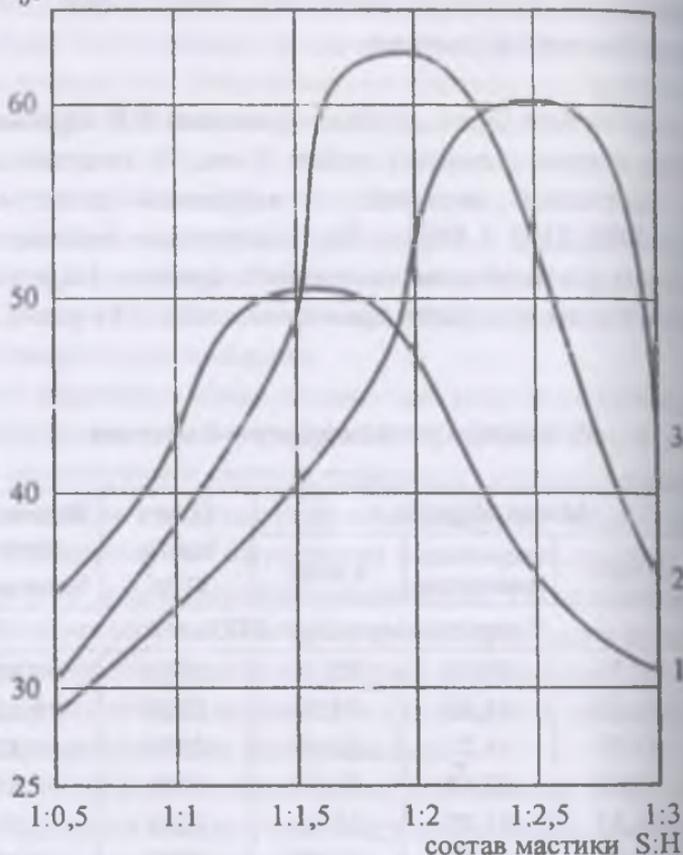
R_b , МПа

Рис. 3.2. Зависимость прочности на сжатие серных мастик от соотношения сера:наполнитель при $S_H = 3075$ (1), $S_H = 5100$ (2), $S_H = 6500$ см²/г (3)

Из рис. 3.2 видно, что имеется максимум прочности образцов мастики в определенном соотношении S:H для каждого уровня измельчения наполнителя. Максимальная прочность образцов при сжатии определила оптимальные составы мастик для каждого значения удельной поверхности наполнителя, которые использовались в дальнейшем: для $S_H = 3075$ — 1:1,5; $S_H = 5100$ — 1:2; $S_H = 6500$ см²/г — 1:2,5.

Так, в [203] исследованы процессы структурообразования серных композиций в зависимости от степени наполнения, удельной поверхности и удельной минеральных наполнителей. В качестве модификаторов использовались алифатические и ароматические полисульфиды и меркаптаны, дисульфиды алифатические и ароматические амины, неотвержденные эпоксиэпоксидные смолы. Показано, что для получения седиментационно устойчивых композиций степень наполнения композита должна быть равной 1,0...1,5.

При изготовлении образцов мастик оптимальных составов наблюдалась наилучшая связность и удобоукладываемость горячей смеси. Приготовление образцов мастик составов с меньшей и большей, чем оптимальная степень наполнения характеризовалось: в первом случае повышенной текучестью и несвязностью, во втором — повышенной вязкостью и плохой удобоукладываемостью смеси.

Максимальной прочности мастики отвечает оптимальная упаковка частиц наполнителя. Причем при меньшей степени измельчения для обеспечения максимума прочности и, соответственно, получения плотной структуры, необходимо больше серы, чем при более высокой степени измельчения. Это объясняется тем, что коэффициент упаковки микрочастиц наполнителя с $S=3075 \text{ см}^2/\text{г}$ низкий, т.к. текстура поверхности частиц шероховатая, а гранулометрия не является непрерывной, обеспечивающей максимально плотную упаковку. Дальнейшее измельчения наполнителя приводит к образованию более непрерывной гранулометрии частиц, имеющих округленную форму. Такие частицы можно упаковать с коэффициентом упаковки значительно большим, чем при $S_n=3075 \text{ см}^2/\text{г}$ и поэтому расход серы для обеспечения максимальной прочности мастик ниже.

Сопоставляя прочность и структуру мастик с различным уровнем измельчения наполнителя установлено, что оптимальным составом по прочности является состав с $S=5100 \text{ см}^2/\text{г}$ при соотношении сера:наполнитель 1:2. Однако, последующее исследование деформаций набухания показало, что минимальная деформация наблюдалась у мастик состава 1:1,5 при $S_n=3075 \text{ см}^2/\text{г}$.

При выборе технологических параметров приготовления мастики была принята температура, равная 150°C при которой наблюдается минимальная вязкость расплава серы. Наполнение расплава серы приводит к повышению вязкости, затрудняет процесс перемешивания и ухудшает удобоукладываемость смеси.

3.4. Подбор состава серных бетонов

По аналогии с цементными бетонами структура серных бетонов может быть представлена в виде трех структур. В первом виде структуры количество мастичной части значительно превышает объем межзерновых пустот. Зерна раздвинуты на значительное расстояние.

Во второй структуре мастичной части столько, чтобы заполнить весь объем межзерновых пустот с незначительной раздвижкой зерен на толщину в местах контакта, равной от 1 до 3 диаметров частиц минеральной муки.

Наконец, в третьей структуре серного бетона мастичной части но меньше, чем объем межзерновых пустот. Мастика лишь обволакивает на заполнителей и скрепляет их только в зоне контакта.

Каждая из перечисленных структур имеет свои особенности иности, как формирования, так и работы под нагрузкой. Структура ных бетонов в процессе транспортирования, укладки и уплотнения няться за счет перемещения твердых частиц, в первую очередь крупных. При этом происходит расслаивание смеси, т.е. осаждение крупных частиц ление жидкой фазы на поверхности.

Как показал анализ опубликованных в зарубежной литературе СБ, основные их свойства определяются не только содержанием серы, наполнителей и заполнителей, их гранулометрическим составом, но и вильно подобранными соотношениями различных фракций.

Рабочие составы полимерсерных бетонов по зарубежным источникам имеют следующее содержание компонентов: по патенту США /204/ (%) сер – 5...20, наполнитель-30...65, крупный заполнитель – 25...65; по патенту Японии /205/ (частей) сера – 1; мелкий наполнитель (зола-унос) – 0,2...0, мелкий заполнитель – 0,5...1,5; крупный заполнитель – 0,5...1,5. Большинство составов содержат пластифицирующие и модифицирующие добавки имеющие функциональное различное назначение. Однако реальные составы таких бетонов и композиций не расшифровываются и имеют, как правило, рекламный характер.

Основным показателем оптимальности состава серного бетона является удобоукладываемость смеси, обеспечивающая получение плотной структуры.

Теоретические предпосылки расчета составов серных бетонов рассматривались исходя из условий достижения минимальных величин пористости и расхода серной мастики при сохранении высоких физико-механических характеристик бетонов. При расчете сделаны следующие допущения. Поскольку удельная поверхность заполнителей по отношению к поверхности наполнителя составляет незначительную часть, можно допустить, что формирование структуры бетона протекает в 2 стадии. Вначале смешивается наполнитель с серой для получения связующей мастики, которая, равномерно заполняя межзерновое пространство и, обволакивая зерна заполнителя, склеивает их в прочный монолитный каркас. Если прочность зерен заполнителя превышает прочность мастики, то прочность, деформативность и другие физико-механические свойства серного бетона определяются адгезионными и когезионными связями мастики. В противном случае прочность бетона определяется прочностью наиболее слабых зерен заполнителей.

Для серного бетона следует различать: микроструктуру мастики, структуру серного бетона (мастика + мелкий заполнитель) и макроструктуру

системы в целом (мастика + мелкий + крупный заполнители). Такая структурная модель серного бетона позволяет изучать его основные физико-механические свойства и закономерности их изменения на более простых системах мастиках и уточнять на более сложных – серных бетонах.

С учетом вышесказанного подбор оптимальных систем производили в последовательности. Изучив прочностные и деформативные характеристики серных мастик, используя их оптимальный состав по прочности и удобоукладываемости, вводя различное количество мелкого заполнителя, устанавливали оптимальный состав мезоструктуры серного бетона. На следующем этапе, вводя в мезоструктуру различное количество крупного заполнителя, определяли оптимальную структуру серного бетона на макроуровне.

Установлено, что удобоукладываемость серной мастики зависит от соотношения S:H. Так, при соотношении 1:1 и 1:1,5 мастика характеризуется текучей консистенцией, при 1:2 и 1:2,5 – пластической, при 1:3 и 1:4 представляет собой сыпучую смесь. Мастика текучей консистенции характеризовалась значительным прилипанием к штыковке и поэтому образцы только вибрировались, пластической – хорошо штыковались и вибрировались, сыпучие смеси только штыковались. Серные бетонные смеси штыковались и вибрировались. В процессе изготовления и испытания образцов, изготовленных из сыпучих смесей, установлено, что их прочность зависит от прикладываемой нагрузки при штыковании. Очевидно, что, используя технологию вибропрессования можно получить высокопрочные серные бетоны с минимальным расходом серы.

Показано, что с увеличением количества наполнителя с различной удельной поверхностью прочность мастики повышается, достигая максимума при соотношении S:H в интервале 1:2...1:2,5. При этом $S_n = 5100 \text{ см}^2/\text{г}$. Зная закономерность изменения прочности мастики в зависимости от степени наполнения и удельную поверхность наполнителя по аналогии с полимербетонами, приводится расчетная формула для определения толщины серной пленки вокруг частицы наполнителя /206/:

$$\delta = \frac{V_s}{S_n m_n} = \frac{m_s}{S_n m_n \rho_s} \quad (3.1)$$

где V_s – объем серы, см^3 ;
 S_n – удельная поверхность наполнителей, $\text{см}^2/\text{г}$;
 m_n – масса наполнителя, г;
 m_s – масса серы, г;
 ρ_s – плотность серы, $\text{г}/\text{см}^3$.

Результаты расчета оптимальной толщины серной пленки для различных составов мастики и удельных поверхностей наполнителя приведены в табл. 3.2. В расчетах плотность серы принята равной $2,05 \text{ г/см}^3$, кварцевой муки — $2,65 \text{ г/см}^3$. На графиках рис. 3.3 показаны зависимости прочности мастики от толщины серной пленки при различных составах наполнителя.

Анализ графиков и расчеты показали, что для оптимальных составов приведенная толщина пленки серы вокруг каждого зерна наполнителя составляет от $0,5 \dots 0,6 \text{ мкм}$, а общая толщина пленки между зернами в монолитной композиции находится в пределах $1 \dots 1,2 \text{ мкм}$. Оптимальный состав мастики S:H заданных величинах удельной поверхности рассчитывается по формуле:

$$m_s / m_n = S_n \cdot \delta \cdot \rho_s \quad (3.2)$$

Таблица 3.2

Оптимальные толщины серных пленок

| S : H | Масса составляющих, г | | Объем составляющих, см^3 | | S_n , $\text{см}^2/\text{г}$ | R'_s , МПа | δ , мм |
|---------|-----------------------|-------|-----------------------------------|-------|--------------------------------|--------------|---------------|
| | S | H | S | H | | | |
| 1 : 1 | 29 | 29 | 14,15 | 10,98 | 2190 | 42,0 | 0,002 |
| | | | | | 4045 | 50,6 | 0,001 |
| | | | | | 4743 | 34,0 | 0,0010 |
| | | | | | 6655 | 32,3 | 0,0007 |
| 1 : 2 | 20,33 | 40,66 | 9,92 | 15,40 | 2190 | 53,8 | 0,0011 |
| | | | | | 4045 | 57,0 | 0,0006 |
| | | | | | 4743 | 65,0 | 0,0005 |
| | | | | | 6655 | 46,5 | 0,0004 |
| 1 : 2,5 | 17,7 | 44,3 | 8,63 | 16,78 | 2190 | 39,0 | 0,0007 |
| | | | | | 4045 | 60,5 | 0,0007 |
| | | | | | 4743 | 43,0 | 0,0007 |
| | | | | | 6655 | 39,8 | 0,0007 |
| 1 : 3 | 15,25 | 45,75 | 7,44 | 17,33 | 2190 | 22,0 | 0,0007 |
| | | | | | 4045 | 27,5 | 0,0007 |
| | | | | | 4743 | 36,0 | 0,0007 |
| | | | | | 6655 | 28,4 | 0,0007 |

Вторым этапом исследований являлось изучение роли мелкого заполнителя в формировании структуры серного бетона. Известно, что пористость при выполнении определенного объема шароподобными частицами одного диаметра при одинаковой форме укладки постоянна и зависит только от формы укладки, а не от размеров частиц. Так, при кубической форме она составляет 47,64%, а при гексагональной — 25,93%. Однако в мезоструктуре 1 и 2 типов при перемешивании мастика заполняет пустоты и раздвигает частицы; для 3 типа она образует на поверхности частиц мелкого заполнителя пленку, состоящую из тонкого слоя мастики. Для 1 и 2 типов мезоструктур толщину этого слоя можно определить, зная объемное соотношение составляющих мастики и удельную поверхность мелкого заполнителя [207].

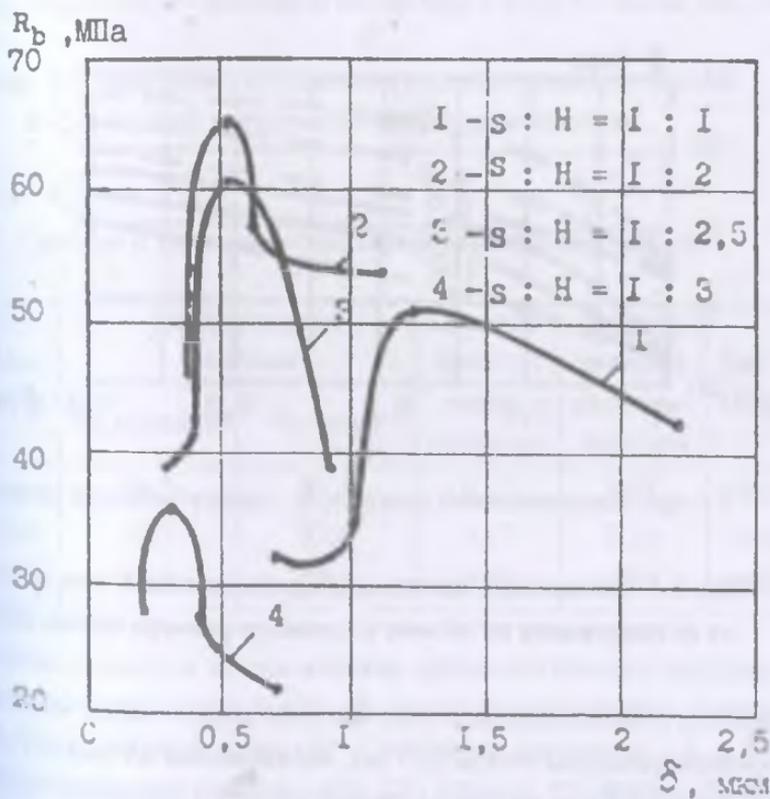
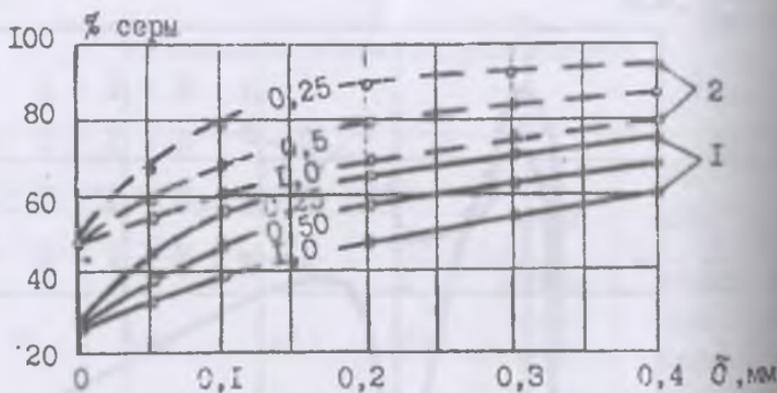


Рис. 3.3. Зависимость прочности серной мастики различного состава наполнителя от толщины серной пленки

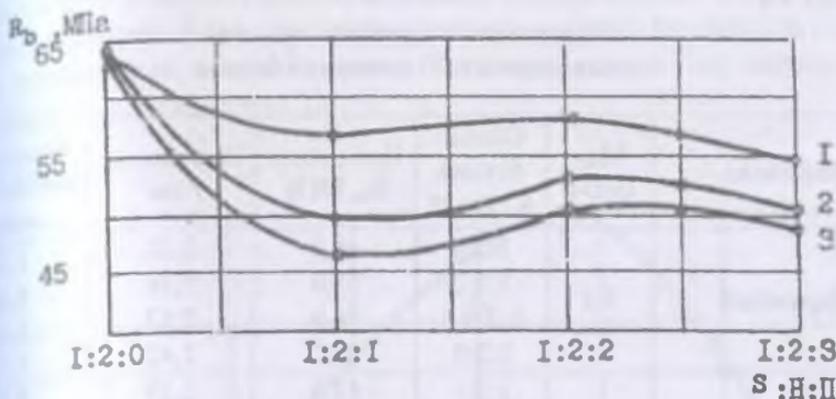
Для наглядности, с помощью расчетов, построен график (рис. 3.4), связывающий толщину обволакивающего слоя, размеры частиц и количества мастики при кубической и гексагональной формах укладки мелкого заполнителя, который может быть использован для подбора составов плотного сернистого песчаного бетона. Из рис. 3.4 видно, что при одинаковой толщине слоя мастики, обволакивающей частицы заполнителя при уменьшении их размера количество мастики, необходимое для получения плотной структуры бетона увеличивается. При постоянном количестве мастики, но увеличении размера частиц, толщина обволакивающего слоя, соответственно, также увеличивается. Этот график можно использовать для определения неизвестного параметра по двум известным.



1 – при гексагональной укладке; 2 – при кубической укладке

Рис. 3.4. Зависимость толщины обволакивающего слоя мастики от ее содержания по объему и среднего размера частиц песка.

Толщина обволакивающего слоя мастики вокруг частиц мелкого заполнителя средним размером частиц 0,27 мм, определенная по графику для составов 1:2:1, 1:2:2 и 1:2:3 при модуле крупности песка 1,4 составляет соответственно 0,45; 0,13 и 0,07 мм (табл. 3.3). При этом максимальную прочность имели составы 1:2:2 и 1:2:2,5 (рис. 3.5). Следовательно, оптимальная толщина обволакивающего слоя мастики для этих условий составляет 0,2...0,1 мм.



1 — песок, $M_{кр} = 2,3$; 2 — Вольский песок, $M_{кр} = 2,36$; 3 — песок, $M_{кр} = 1,4$

Рис. 3.5. Зависимость прочности серного песчаного бетона от состава и крупности мелкого заполнителя.

Таблица 3.3

Составы и характеристика серного бетона (песчаного)

| S:H:П | $M_{кр}$ песка | Составляющие по объему | | Средний диаметр частиц песка, мм | Средняя толщина слоя мас- тики, мм | R_b , МПа | %, ± |
|-------|-------------------|---------------------------|----------|---|---|----------------|---------|
| | | %, мастики | %, песка | | | | |
| 1:2:1 | 1,4 | 76,7 | 23,3 | 0,27 | 0,45 | 46,2 | 13 |
| 1:2:2 | | 62,2 | 37,8 | 0,27 | 0,13 | 53,0 | 0 |
| 1:2:3 | | 52,3 | 47,7 | 0,27 | 0,07 | 48,0 | 10 |

Параллельно изучался вопрос влияния крупности мелкого заполнителя на прочность серного песчаного бетона. В опытах использовались 2 вида песка: овражный и стандартный Вольский с модулями крупности 1,4; 2,3 и 2,36. Анализ полученных результатов (табл. 3.4) показал, что крупность песка незначительно влияет на прочность. Максимальная прочность достигнута при использовании овражного песка с $M_{кр}=2,3$ при содержании глинистых частиц до 2% на составах 1:2:2 и 1:2:2,5. При этом оптимальная толщина обволакивающего слоя мастики составляла 0,3...0,2 мм.

Таблица 3.4

Результаты испытаний серного
мелкозернистого песчаного бетона

| Вид песка | $M_{кр}$ песка | Состав бетона S : H : П | Прочность R_b , МПа | Плотность, г/см ³ | Водопогло- щение, % массе |
|------------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Овражный | 1,4 | 1:2:1 | 46,2 | 2,32 | 1,26 |
| | | 1:2:2 | 53,0 | 2,36 | 1,36 |
| | | 1:2:2,5 | 50,0 | 2,37 | 1,45 |
| | | 1:2:3 | 48,0 | 2,42 | 1,73 |
| Овражный | 2,3 | 1:2:1 | 57,0 | 2,29 | 0,51 |
| | | 1:2:2 | 58,5 | 2,37 | 0,83 |
| | | 1:2:2,5 | 56,8 | 2,38 | 1,14 |
| | | 1:2:3 | 55,0 | 2,45 | 1,33 |
| Вольский нормальный | 2,36 | 1:2:1 | 48,9 | 2,30 | 0,37 |
| | | 1:2:2 | 53,2 | 2,34 | 0,56 |
| | | 1:2:2,5 | 52,6 | 2,36 | 1,00 |
| | | 1:2:3 | 47,9 | 2,43 | 1,26 |

Примечание: удельная поверхность наполнителя (кварцевой муки) во всех опытах составляла 4743 см²/г

Таким образом, рассматривая прочность мезоструктуры (мелкозернистый песчаный серный бетон) как функцию прочности мастики, количества мелкого заполнителя (песка) и модуля его крупности $R_b'' = f(R_b'; П; M_{кр})$, предельная прочность определяется зависимостью:

$$R_b'' = R_b' - \Delta R_b'',$$

где R_b' — прочность мастики оптимального состава;

$\Delta R_b''$ — снижение прочности после включения в структуру мелкого наполнителя:

$$\Delta R_b'' = AP^2 - BP + C,$$

где P — количество песка, % по объему;

A, B, C — эмпирические коэффициенты, зависящие от модуля крупности песка:

$$A = 0,05 - 0,015 M_{кр};$$

$$B = 3,9 - 1,23 M_{кр};$$

$$C = 105,5 - 35,86 M_{кр}.$$

По графику (рис. 3.5) для оптимальных составов мастик 1:2 и 1:2,5 построим график (рис. 3.6) зависимости прочности мастики от удельной поверхности наполнителя, который может быть использован для определения прочности по зависимости (3.3).

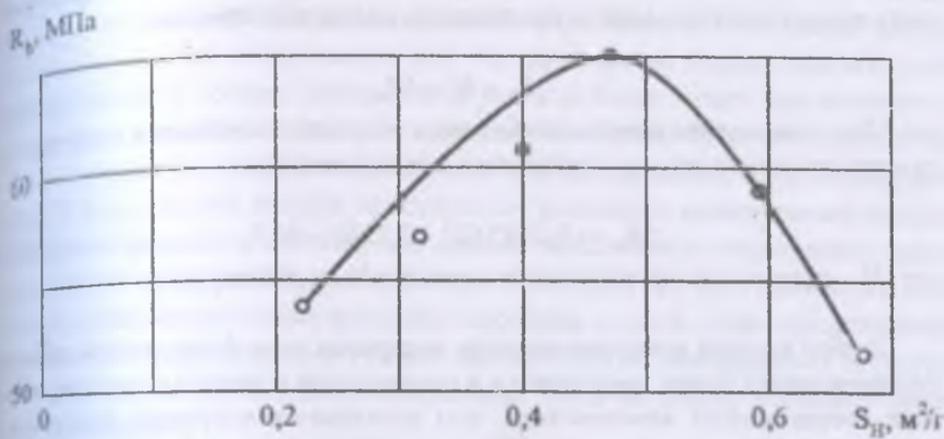


Рис. 3.6. Зависимость прочности серной мастики оптимального состава от удельной поверхности наполнителя.

Следующий этап исследований предусматривал изучение влияния количества крупного заполнителя на прочность серного бетона при постоянных величинах модулей крупности заполнителей и удельной поверхности наполнителя. Для изготовления образцов использовали гранитные высевки с $M_{кр} = 3,97$ в количестве 1,21; 1,76 и 2,3 частей по массе и содержанием глинистых частиц 2,6%; кварцевый песок с $M_{кр} = 1,4$; наполнитель – кварцевая мука с $S_{ш} = 4743 \text{ см}^2/\text{г}$. Составы и характеристика мелкозернистого бетона приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Составы и характеристика мелкозернистого серного бетона

| Состав по массе С:Н:П:Щ | Состав по объему, % | | | | Толщина слоя, мм | Прочность, МПа | Плотность, г/см ³ | Водопоглощение, % |
|----------------------------|---------------------|-------|-------|-------|------------------|----------------|------------------------------|-------------------|
| | С | Н | П | Щ | | | | |
| 1:2:2:1,21 | 20,07 | 31,18 | 31,18 | 17,57 | 0,73 | 50,7 | 2,36 | 1,43 |
| 1:2:2:1,76 | 18,60 | 28,89 | 28,89 | 23,62 | 0,50 | 56,2 | 2,39 | 1,19 |
| 1:2:2:2,32 | 17,34 | 26,93 | 26,93 | 28,80 | 0,38 | 53,8 | 2,46 | 1,71 |

Из табл. 3.5 видно, что оптимальным является состав с соотношением массы 1:2:2:1,76 при этом средняя толщина обволакивающего слоя смеси мастика + песок, вычисленная по формуле (3.5) составила 0,6...0,5 мм.

Рассматривая прочность мелкозернистого бетона как функцию прочности мезоструктуры и количества щебня $R_b = f(R_b^*; \mathcal{U})$, прогнозируемую прочность макроструктуры можно представить в виде зависимости:

$$R_b = R_b^* + \Delta R_b,$$

где ΔR_b – увеличение прочности бетона в результате введения в мезоструктуру крупного заполнителя, определяемое зависимостью:

$$\Delta R_b = -0,0785 \mathcal{U}^2 + 3,73 \mathcal{U} - 40,3,$$

где \mathcal{U} – содержание крупного заполнителя в % по объему в смеси.

Подбор состава композиционного материала типа бетон, каким является полимерсерный бетон, заключается в определении оптимального содержания всех составляющих компонентов, чем достигается получение материала требуемыми физико-механическими свойствами. Решающая роль при этом отводится определению содержания мастичной части в композиции.

Исходя из предпосылок подбора составов бетонной смеси, по методу абсолютных объемов с учетом коэффициента раздвижки зерен для получения плотного и прочного бетона, необходимо обеспечить, чтобы мастика заполнила пустоту в сухой щебеночно-песчаной смеси. При этом условии количество мастики в бетоне определяется как произведение следующих показателей: пустотности сухой песчано-щебеночной смеси, коэффициента раздвижки, объема формы, средней плотности мастики.

В соответствии с этим подбор состава полимерсерного бетона проводится следующей последовательности:

- определяют оптимальный состав сухой щебеночно-песчаной смеси;
- определяют оптимальный состав серной мастики;
- в зависимости от требуемой жесткости и удобоукладываемости смеси определяют оптимальное содержание отдельных компонентов.

Пустотность щебеночно-песчаной смеси в виброуплотненном состоянии зависит от фракционного состава и количества отдельных фракций, составляющих эту смесь. Для определения оптимального соотношения между песком и щебнем определяют пустотность сухой смеси с разным содержанием песка. По этим данным получают зависимость пустотности от соотношения $m_{п.}; m_{щ.}$. Зависимость имеет экстремальный характер, и для определения оптимального диапазона значений $m_{п.}; m_{щ.}$ смесь приобретает минимальную пустотность. Пустотность щебеночно-песчаной смеси может быть определена и аналитически, зная гранулометрический состав песка, т.е. содержание отдельных фракций.

3.5. Подбор состава бетона на основе серосодержащих отходов

Серосодержащие отходы различных видов имеют в своем составе серу и твердую минеральную составляющую. Минеральная составляющая, в свою очередь, может иметь различные химический и минералогический составы. Гранулометрический состав минеральной части может быть самым различным и далеким от оптимального для бетонной смеси. Корректировка гранулометрического состава минеральной части отходов может осуществляться путем введения дополнительных минеральных фракций, но осложнена тем, что имеющаяся в отходах твердая составляющая не может быть выделена из них. В большинстве отходов присутствуют различные минеральные фракции несбалансированного состава, что создает повышенную пустотность минеральной части серосодержащих отходов. Очевидно, что если добавить к отходам твердые минеральные фракции, способные создать с уже существующими более плотную структуру, то высвобожденная из межзерновых пустот сера может связать добавочные минеральные части без дополнительного введения связующего.

На первом этапе подбирался состав сухой бетонной смеси с наименьшей межзерновой пустотностью непрерывной гранулометрии. Затем смесь сухих компонентов нагревалась до 150°C и в нее добавлялась расплавленная сера до тех пор, пока бетонная смесь приобретет необходимую удобоукладываемость. Состав смеси, % по массе: сера – 10; мука – 13,3; песок – 0,14...2,5 – 38,7; щебень – 2,5...5 – 16,6; 5...10 – 21,2.

На втором этапе состав серосодержащих отходов Воскресенского ПО был приведен к подобранному. Для этого было взято такое количество отхода, при котором содержание серы в бетоне и отходах было одинаковым. После этого к отходам добавлялись все недостающие фракции. Прочность при сжатии кубов с ребрами 10см из оптимального серного бетона непрерывного гранулометрического состава – 64МПа, а состава на основе серосодержащих отходов Воскресенского ПО – 60,5МПа. Таким образом, при правильно подобранной гранулометрии возможно изготовление качественного серного бетона с использованием серы, содержащейся только в отходах.

В практике при подборе составов бетонов на основе серосодержащих отходов различного вида (мастичного, растворного или бетонного) наиболее удобным может служить метод приведения его состава к известному или расчетному на данных заполнителях. Суть метода заключается в следующем.

Берутся серосодержащие отходы в таком количестве, чтобы содержание серы в них было равно количеству серы в начальном составе бетона. К отходам добавляется недостающая разница наполнителя, песка и щебня по срав-

нению с эталонным составом. Подсчитывается общее количество отходов добавляемых минеральных компонентов.

Подбор состава серного бетона приводится на примере трех видов отходов – Воскресенского ПО, месторождения “Раздол”, Кемеровского ПО “Азот”. В качестве начального принят состав серного бетона, разработанный в НИИЖБ, при следующем соотношении компонентов:

| | кг/м ³ | % |
|--|-------------------|----|
| сера техническая | 300 | 12 |
| мука кварцевая ($S_{уд} = 2500 \text{ см}^2/\text{г}$) | 300 | 12 |
| песок кварцевый ($M=1,9$) | 600 | 24 |
| щебень гранитный (фр.5...10мм) | 1300 | 52 |

Примеры корректировки составов серосодержащих отходов приведены в табл. 3.6–3.8.

Таблица 3.6

Корректировка гранулометрического состава Воскресенского ПО

| Состав | Содержание компонентов, кг/м ³ | | | |
|--|---|------|-------|--------|
| | Сера | Мука | Песок | Щебень |
| Состав отходов | 600 | 300 | 1150 | 300 |
| Начальный состав бетона | 300 | 300 | 600 | 1300 |
| Состав отходов с содержанием серы, равным начальному | 300 | 150 | 575 | 150 |
| Недостающие составляющие | - | 150 | 25 | 1150 |

Таблица 3.7

Корректировка гранулометрического состава отходов “Раздол”

| Состав | Содержание компонентов, кг/м ³ | | | |
|--|---|------|-------|--------|
| | Сера | Мука | Песок | Щебень |
| Состав отходов | 1056 | 528 | 616 | 1300 |
| Начальный состав бетона | 300 | 300 | 600 | 1300 |
| Состав отходов с содержанием серы, равным начальному | 300 | 150 | 175 | 1300 |
| Недостающие составляющие | - | 150 | 425 | 1300 |

Таблица 3.8

Корректировка гранулометрического состава отходов ПО "Азот"

| Состав | Содержание компонентов, кг/м ³ | | | |
|--|---|------|-------|--------|
| | Сера | Мука | Песок | Щебень |
| Состав отходов | 600 | 100 | 360 | 1420 |
| Начальный состав бетона | 300 | 300 | 600 | 1300 |
| Состав отходов с содержанием серы, равным начальному | 300 | 50 | 180 | 710 |
| Недостающие составляющий | - | 250 | 420 | 590 |

Таким образом, подбор состава бетона методом приведения можно использовать для любого типа серосодержащих отходов.

Предложенный метод может использоваться и для подбора состава любых видов серных бетонов на серосодержащих отходах, в том числе на легких заполнителях. В этом случае необходимо использовать отходы только мастичного и растворного типов.

В процессе остывания и твердения смеси расплава серы, наполнителя и заполнителей происходит образование прочного конгломерата – сложного химического состава структуры.

Структура любого твердого материала представляет собой соотношение расположенных в пространстве отдельных первичных элементов и характеристики сил, соединяющих эти элементы.

Поры в мастике образуются по разным причинам и фиксируются при остывании и твердении смеси. В процессе перемешивания горячей смеси происходит вовлечение воздуха, что приводит к образованию замкнутых пор различных размеров и единичных открытых пор, выходящих на поверхность. Значительное количество сообщающихся и замкнутых пор может образовываться в случае использования недосушенных инертных в результате парообразования, что приводит к разрыхлению структуры бетона. Поэтому процесс предварительной сушки заполнителей рекомендуется проводить до полного удаления свободной влаги. Введение в смесь пластификаторов также способствует снижению количества пор.

Кроме пор, при остывании могут образовываться трещины, появление которых обусловлено фазовыми и аллотропными превращениями при твердении и остывании смеси, и "старением" серы со временем. Как показал опыт изготовления серных бетонов, дефекты в материале в виде раковин могут появиться вследствие недостаточного уплотнения смеси. Этот вид дефектов можно исключить путем формования смеси с применением вибропригруза или вибропрессованием, а также правильным подбором состава бетона. В этом случае прочность бетона может достигать 80 и более МПа.

Для снижения трещинообразования в данной работе применялся модифицированный способ модифицирования серы за счет введения в расплав различных наполнителей.

Результаты испытаний /208/ показали, что мелкозернистый серный бетон имеет более низкие значения прочности на растяжение при изгибе и деформационный модуль упругости по сравнению с серным бетоном на щебне. Эти испытания подтверждают ранее полученные данные по цементным бетонам, а именно, что введение в состав серных бетонов щебня приводит к повышению трещиностойкости.

Исходя из условий баланса упругой энергии, накапливаемой в образце энергии разрушения материала /209/ определена критическая длина равновесной трещины, являющаяся мерой хрупкости, при этом, чем меньше длина равновесной трещины, тем материал более хрупкий.

Рассчитанная величина критической трещины составляет для песчаного бетона 49,4, для серного бетона со щебнем 54,4. Таким образом, серный бетон с крупным заполнителем имеет более низкую хрупкость по сравнению с мелкозернистым.

3.6. Оптимизация составов шлакополимерсерного бетона (ШПСБ)

Для установления функциональных зависимостей свойств ШПСБ от его состава применяли рототабельный метод планирования 2 порядка /210/, использование которого позволяет на основе небольшого количества экспериментальных данных получить более полную характеристику исследуемых зависимостей /211-213/.

Постоянными параметрами для ШПСБ были выбраны расходы основных компонентов: z_1 – количество серы, кг/м^3 ; z_2 – доля песка в смеси заполнителей

лей $\frac{П}{П + Щ}$; z_3 – доля наполнителей в смеси заполнителей $\frac{Н}{П + Щ}$, где П, Щ, Н – соответственно массовое количество песка, щебня и наполнителя в ШПСБ.

Интервал и уровни варьирования переменных приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

| Наименование | Переменные | | |
|-----------------------|------------|-----------|-----------|
| | $z_1, \%$ | $z_2, \%$ | $z_3, \%$ |
| Основной уровень | 20 | 0,464 | 0,459 |
| Интервал варьирования | 5 | 0,1 | 0,1 |
| Верхний уровень | 20 | 0,564 | 0,559 |
| Нижний уровень | 10 | 0,364 | 0,359 |

Функциями отклика, выбранными в качестве критерия оптимизации, являются плотность ШПСБ, предел прочности при сжатии и изгибе.

Значения факторов, а также уровни варьирования приняты такими, чтобы они в наибольшей степени характеризовали особенности состава ШПСБ.

Для описания корреляционной зависимости параметров оптимизации y_b от выбранных в качестве факторов эксперимента параметров состава ШПСБ z_1, z_2, z_3 представляется достаточным ограничиться анализом поверхности отклика нелинейной квадратичной модели:

$$y = b_0 + b_1 z_1 + b_2 z_2 + b_3 z_3 + b_{11} z_1^2 + b_{12} z_1 z_2 + b_{13} z_1 z_3 + b_{22} z_2^2 + b_{23} z_2 z_3 + b_{33} z_3^2 \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) может быть составлено реализацией ортогонального плана полного факторного эксперимента (ПФЭ-3) /214/.

Для удобства расчетов в моделях рецептурно-технологические факторы записывались в кодированном виде (табл. 3.10). Для этого преобразование осуществлялось по формуле:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z} \quad (3.9)$$

Таблица 3.10

| Исследуемые варьируемые факторы | Единицы | | | Кодированные значения | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|--------|-------------|-----------------------|-----|-----|-----|--------|
| | изме- рения | натур. | ко- дир. | -1,682 | -1 | 0 | +1 | +1,682 |
| сера | кг/м ³ | z_1 | x_1 | 240 | 360 | 480 | 600 | 720 |
| песок отсеv | кг/м ³ | z_2 | x_2 | 258 | 356 | 454 | 552 | 650 |
| наполнитель | кг/м ³ | z_3 | x_3 | 270 | 375 | 480 | 585 | 690 |

После определения коэффициентов регрессии и состояния уравнений на ЭВМ CM 4/20 были определены значения функций отклика с нанесением их на диаграмму в виде изолиний равных значений /215/, которые позволили установить зависимость их от состава ШПСБ.

В зависимости от назначения и эксплуатационных условий требования, предъявляемые к физико-механическим свойствам ШПСБ, могут быть различными.

ШПСБ представляет собой многокомпонентную систему, все составляющие которой как отдельно, так и взаимосвязанно влияют на его прочность и среднюю плотность. Поэтому изменение прочности будем рассматривать как многофакторный процесс, зависящий от соотношения всех составляющих компонентов смеси.

Для решения поставленных задач применялся рототабельный метод тематического планирования эксперимента 2 порядка, о применении которого в технологии бетона свидетельствуют результаты исследований авторов /216-219/.

Использование данного метода позволяет установить влияние каждого компонента смеси на свойства ШПСБ.

Планируя эксперимент, входные факторы, являющиеся независимыми переменными состава ШПСБ, во избежание корреляции между ними, представляли в виде отношений:

$$\frac{П}{П + Щ} \text{ и } \frac{Н}{П + Щ},$$

где $П$, $Щ$, $Н$ – соответственно количество песка, щебня и наполнителя.

Именно эти факторы, как показали проведенные исследования по определению составов бетонов /220, 221/ в наибольшей степени влияют на свойства бетона.

За выходные факторы параметров оптимизации были приняты: $y_{сж}$ – прочность ШПСБ при сжатии, МПа; $y_{изг}$ – прочность ШПСБ при изгибе, МПа (опытные образцы для определения прочностных свойств бетонов изготавливались в соответствии с требованиями ГОСТ 10180-78 и ГОСТ 310.4-81 в виде кубов с размерами граней 10 см и призм – 4х4х16 см и испытывали на сжатие и растяжение при изгибе в количестве 3 образцов и их 6 половинок для каждой серии опытов); $y_{об}$ – плотность ШПСБ, кг/м³ (средняя плотность определялась на образцах правильной геометрической формы (по ГОСТ 10180-78 соответственно ГОСТ 12730.1-78 и вычислялась с погрешностью до 1% каждая серия состояла из трех образцов, объем образцов вычисляли по заданным геометрическим обмерам образцов).

Планирование эксперимента, заключающееся в построении диаграммы «состав-свойства», включает соблюдение условия, при котором сумма содержания всех составляющих компонентов ШПСБ смеси должна быть равна 100%. Поэтому при расчете подбора исследуемых составов ШПСБ смесь за постоянную величину принималась средняя плотность, равная 2400 кг/м³, которая варьировалась количеством фосфорно-шлакового щебня фракции 5-10 мм, включенного в матрицу планирования, т.к. является линейной комбинацией

первых трех независимых переменных и может принимать любое заранее заданное значение.

Следует отметить, что при проведении экспериментов планируемые опыты осуществлялись случайным порядком и в такой очередности осуществлялись. Этот прием, известный в теории эксперимента как «рандомизация опытов», понизил влияние временного дрейфа в виде возможной систематической ошибки, сведя ее к случайной.

Таблица 3.11
Результаты экспериментов и значения квадратов дисперсий

| № опыта | Выходные факторы | | | | | | | | |
|----------|------------------|-----------------|---------------------------|------------|-----------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------|
| | Прочность, МПа | | | | | | Средняя плотность, кг/м ³ | | |
| | при сжатии | | | при изгибе | | | | | |
| $U_{мс}$ | $U_{рас}$ | $(y_p - y_s)^2$ | $U_{мс}$ | $U_{рас}$ | $(y_p - y_s)^2$ | $U_{мс}$ | $U_{рас}$ | $(y_p - y_s)^2$ | |
| 1 | 29,2 | 30,6 | 1,96 | 9,6 | 10,0 | 0,16 | 685 | 690 | 25 |
| 2 | 44,9 | 44,2 | 0,49 | 8,4 | 7,9 | 0,25 | 691 | 695 | 16 |
| 3 | 46,0 | 43,8 | 4,84 | 7,6 | 6,9 | 0,49 | 692 | 688 | 16 |
| 4 | 41,9 | 44,0 | 4,41 | 4,2 | 4,7 | 0,25 | 660 | 665 | 25 |
| 5 | 28,4 | 29,6 | 1,44 | 10,8 | 10,8 | 0 | 687 | 687 | 0 |
| 6 | 21,1 | 21,0 | 0,01 | 8,2 | 7,9 | 0,09 | 601 | 597 | 16 |
| 7 | 18,4 | 21,5 | 9,61 | 6,4 | 6,6 | 0,04 | 581 | 597 | 256 |
| 8 | 39,4 | 41,0 | 2,56 | 9,9 | 10,0 | 0,01 | 651 | 659 | 64 |
| 9 | 31,6 | 31,8 | 0,04 | 6,1 | 6,1 | 0 | 671 | 663 | 64 |
| 10 | 40,6 | 39,5 | 1,21 | 10,0 | 9,8 | 0,04 | 689 | 677 | 144 |
| 11 | 41,6 | 40,4 | 1,44 | 10,7 | 10,9 | 0,04 | 715 | 712 | 9 |
| 12 | 47,2 | 46,7 | 0,25 | 6,9 | 7,3 | 0,16 | 654 | 655 | 1 |
| 13 | 28,9 | 28,4 | 0,25 | 6,0 | 6,0 | 0 | 633 | 625 | 64 |
| 14 | 11,3 | 9,5 | 3,24 | 8,6 | 8,8 | 0,04 | 582 | 579 | 9 |
| 15 | 36,5 | 36,8 | 0,09 | 10,7 | 10,7 | 0 | 697 | 689 | 64 |
| 16 | 35,4 | 36,8 | 1,96 | 11,1 | 10,7 | 0,16 | 688 | 689 | 1 |
| 17 | 38,3 | 36,8 | 2,25 | 10,4 | 10,7 | 0,09 | 687 | 689 | 4 |
| 18 | 38,5 | 36,8 | 2,89 | 10,2 | 10,7 | 0,25 | 692 | 689 | 9 |
| 19 | 36,0 | 36,8 | 0,64 | 10,9 | 10,7 | 0,04 | 694 | 689 | 25 |
| 20 | 37,5 | 36,8 | 0,49 | 11,1 | 10,7 | 0,16 | 692 | 680 | 9 |
| | | | $\sum_{j=1}^{N=20} 40,07$ | | | $\sum_{j=1}^{N=20} 2,27$ | | | $\sum_{j=1}^{N=20} 821$ |

После проведения анализа значимости коэффициентов получено уравнение регрессии следующего вида:

$$y_6 = 36,76 + 5,57x_1 - 1,8x_2 + 3,0x_3 - 4,03x_1^2 - 4,17x_1x_2 - 1,34x_1x_3 - 3,36x_2x_3 + 1,58x_2^2 - 0,58x_3^2; \quad (3.1)$$

$$y_6 = 10,74 - 0,69x_1 + 0,61x_2 + 1,21x_3 - 0,32x_1^2 + 0,46x_1x_2 - 0,54x_2^2 - 0,57x_3^2; \quad (3.2)$$

$$y_6 = 2690 + 21,17x_1 + 7,83x_2 + 21,75x_3 - 17x_1^2 - 1,5x_1x_2 - 14,62x_1x_3 - 6,91x_2^2 - 7x_2x_3 - 5,16x_3^2. \quad (3.12)$$

Проверка адекватности уравнений регрессии для каждого свойства проводилась согласно работ /222-224/. Откуда следует, что значения дисперсии значимости коэффициентов и адекватности уравнений регрессии для исследуемых свойств меньше табличного значения критерия Стьюдента, равного 2,04. Это показывает, что полученные математические модели адекватно описывают зависимости свойств ШПСБ от состава.

Анализируя полученные уравнения и значения коэффициентов можно сделать вывод о том, что особое влияние на параметры оптимизации, а именно на прочность при сжатии (y_6) и среднюю плотность ($y_{об}$) оказывает расход серы (x_1) и наполнителя (x_3), в то время как на прочность при изгибе не влияет расход серы, наполнителя и песка (x_2).

Результатами исследований /225, 226/ портландцементных и других бетонов на основе природных, традиционно применяемых заполнителей показано, что расход песка не влияет на прочность при изгибе. Следовательно, данное обстоятельство, отличающееся от известных, обуславливается взаимодействием серы с компонентами фосфорного шлака в процессе изготовления ШПСБ.

Путем подстановки в полученные уравнения различных комбинаций значений факторов, т.е. независимых переменных, представляющих собой расход компонентов сырьевой смеси ШПСБ, определены соответствующие наиболее вероятные значения средней плотности и прочности на сжатие и изгиб.

Поскольку рецептурная интерпретация полученных моделей затруднена из-за их многофакторности и наличия определенной кривизны поверхности функции отклика, построены графики-номограммы.

При некотором удалении от оптимальной области обеспечения максимальной прочности ШПСБ достигается на составах, характеризующихся определенными соотношениями компонентов.

Представленные диаграммы (рис. 3.7, 3.8, 3.9) наглядно отражают зависимость прочности ШПСБ от расхода составляющих компонентов смеси и могут быть использованы для проектирования его состава с заранее заданными прочностными свойствами.

Важным свойством, определяющим область применения ШПСБ в изделиях и конструкциях, является средняя плотность, изменение значений которой в уравнениях регрессии показано изолиниями 1.1 и 1.2, соответствующими значениям $2200 \dots 2400 \text{ кг/м}^3$ (рис. 3.8). Заштрихованная область, показанная на этой номограмме, служит областью оптимизации составов ШПСБ с заданной средней плотностью и прочностью на сжатие, равной $20 \dots 30$ (изолинии 1.1 и 1.2), а на изгиб $- 8 \dots 9 \text{ МПа}$ (изолинии 2.1 и 2.2).

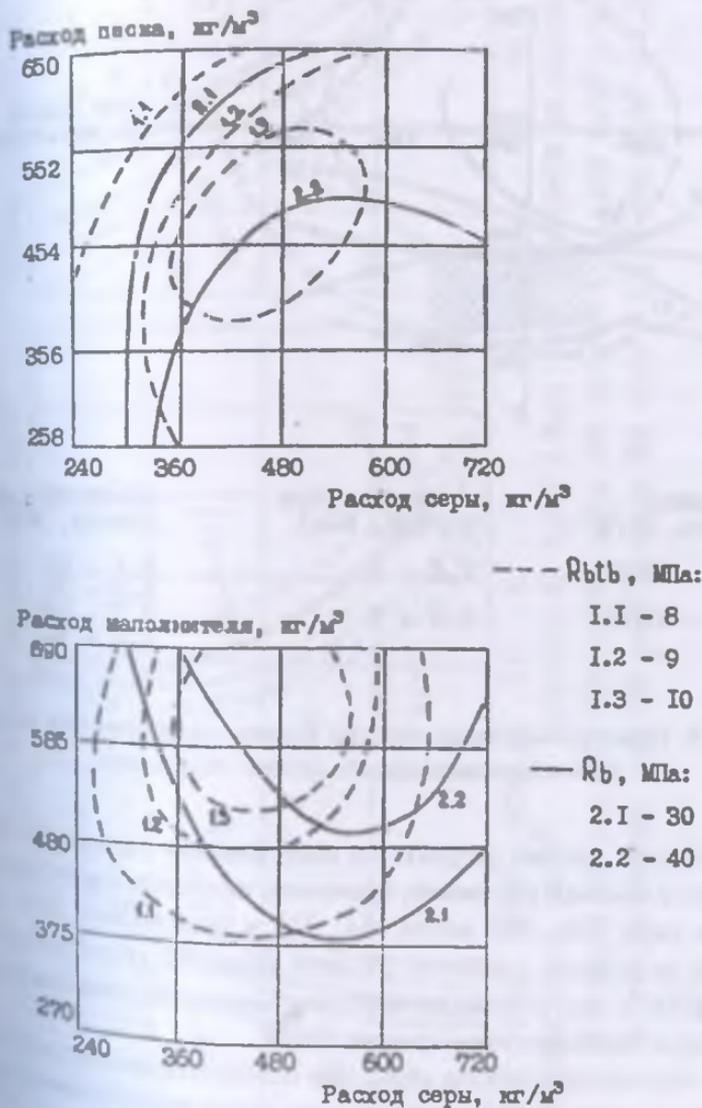
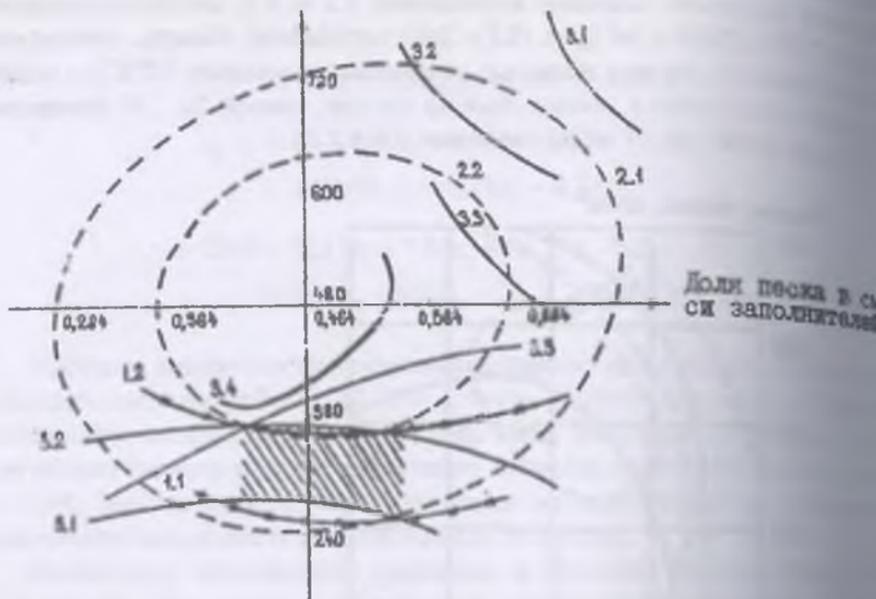


Рис. 3.7. Контурные кривые зависимости прочности ШПСБ от содержания серы, песка (а) и наполнителя (б)

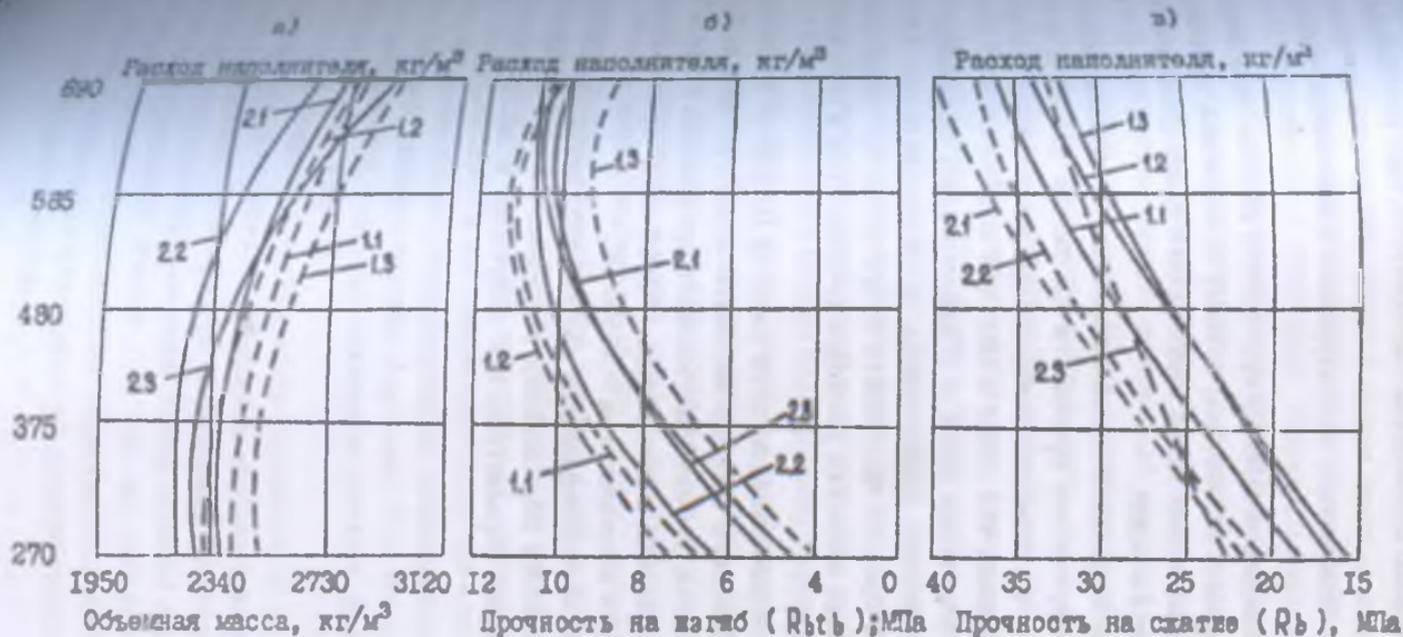
Расход серы, кг/м³

| —•— | объемная масса, кг/м ³ : | --- | прочность при изгибе, МПа: | — | прочность при сжатии, МПа: |
|-----|--|-----|-------------------------------|---|-------------------------------|
| | I.1 - 2200 | | 2.1 - 8 | | 3.1 - 20 |
| | I.2 - 2400 | | 2.2 - 9 | | 3.2 - 30 |
| | | | | | 3.3 - 35 |
| | | | | | 3.4 - 40 |

Рис. 3.8. Номограмма зависимостей физико-механических свойств шлакополимерсерного бетона от состава.

Таким образом, анализ результатов исследования показывает, что увеличение значений средней плотности, прочности на сжатие и изгиб при расходе серы 360...480, песка 454...552 и наполнителя 585... Однако при некотором удалении от этих областей прочности ШПСБ достигается на составах, характеризующихся соотношениями компонентов сырьевой смеси.

Однако, увеличение расхода серы, при соответствующем уменьшении наполнителя, приводит к увеличению значения средней плотности при постоянном расходе песка (рис. 3.9).



В сечениях расхода серы 360 кг/м³: песка 356 кг/м³ - 1.1.; 454 кг/м³ - 1.2. 552 кг/м³ - 1.3.
 В сечениях расхода серы 480 кг/м³: песка 356 кг/м³ - 2.1.; 454 кг/м³ - 2.2.; 552 кг/м³ - 2.3.

Рис. 3.9. Контурные кривые зависимости объемной массы (а), прочности на изгиб (б) и на сжатие (в) от расхода наполнителя.

Аналогичные изменения свойств ШПСБ от состава наблюдаются и в области с расходом серы 360 кг/м^3 . Исключение составляет изменение параметров оптимизации от влияния количества наполнителя. При увеличении расхода наполнителя, уменьшая долю песка в смеси, повышается прочность на изгиб до 11 МПа, что объясняется структурными изменениями в процессе приготовления ШПСБ.

Значение средней плотности ШПСБ при данном расходе серы имеет довольно сложную зависимость от состава, поэтому однозначная характеристика этого влияния затруднительна из-за химического взаимодействия компонентов фосфорного шлака с серой.

С точки зрения получения ШПСБ с минимальными значениями параметров оптимизации, соответствующими прочности на сжатие 10...20 и на изгиб 8...9 МПа, представляют составы, находящиеся при расходе серы 240, песка и наполнителя, соответственно, 454...552 и 480...637 кг/м^3 .

Исходя из задачи получения ШПСБ с максимальной прочностью, наибольший интерес представляют номограммы, приведенные на рис. 3.9, показывающие зависимость средней плотности и прочности от содержания наполнителя в оптимальных областях расходов компонентов, в виде изолиний 1.1, 1.2, 1.3 и 2.1, 2.2, 2.3.

Анализируя полученные зависимости свойств ШПСБ от составов, использованием рототабельного метода математического планирования, получен оптимальный состав, характеризующийся прочностью в сжатие – 50 МПа, на изгиб – 17 МПа и средней плотностью – 2400 кг/м^3 при содержании серы – 360, песка – 454 и наполнителя – 585 кг/м^3 .

Полученный состав, обеспечивающий наибольшую прочность ШПСБ, использовался при проведении дальнейших исследований по изучению оптимальных технологических параметров его получения и эксплуатации его свойств.

Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРСЕРНЫХ БЕТОНОВ

4.1. Способы получения полимерсерного бетона (ПСБ)

Качество бетонной смеси зависит от очередности загрузки и способа подачи ее компонентов в смеситель. Известны различные варианты загрузки компонентов и для достижения максимальной очистки смесителя крупный заполнитель загружают в последнюю очередь.

Предложена последовательность загрузки компонентов полимерсерного бетона в следующем порядке: разогретый крупный заполнитель с половиной требуемого количества серы, затем разогретый песок, асбестовое волокно, далее оставшаяся сера и микрозаполнители.

В Великобритании разработана мобильная установка для производства серного бетона, позволяющая изготавливать высококачественный продукт прямо на стройплощадке [227]. Анализ зарубежной и отечественной литературы позволил выделить несколько технологий использования серы в качестве вяжущего вещества при производстве серных композиционных материалов, отличающихся последовательностью выполнения отдельных операций:

1. Порошковая сера и мелкий наполнитель с крупностью зерен 70...140 мк в соотношении от 2 : 3 до 3 : 2 подают в подогреваемый смеситель и осуществляют перемешивание при температуре 140...160°C до получения однородной смеси (мастики). При необходимости в смеситель добавляют песок и крупный заполнитель, а также вводят пластифицирующие и другие добавки. Готовую смесь с температурой 140...150°C укладывают в предварительно прогретые формы изделий или конструкций и уплотняют вибрированием, вибропрессованием, прессованием или другим способом.

2. Наполнитель, мелкий и крупный заполнители подогревают до 200...205°C, дозируют в требуемом соотношении и загружают в горячий смеситель. Сюда же подают отдозированную порошковую серу, которая плавится при перемешивании в течение 2...3 мин. При этом она отбирает часть тепла от компонентов, поэтому готовая к укладке формовочная смесь имеет температуру 140...150°C.

3. Все компоненты серных композиционных материалов (СКМ) – порошковая сера, наполнитель, мелкий и крупный заполнители перемешивают при нормальной температуре, укладывают в формы и уплотняют прессованием или вибропрессованием. Затем формы с уплотненной холодной смесью подогревают в течение 1...3 час. до достижения 140...150°C. При этом сера плавится и обволакивает зерна наполнителя и заполнителей. Затем формы с изделиями охлаждают до температуры окружающей среды и изделия освобождают от них.

По энергетическим соображениям эта технология самая эффективная, поскольку имеет минимальные потери тепла. Но за счет отсутствия процесса перемешивания смеси смачивание инертных компонентов расплавленной серой происходит некачественно, неполно, что снижает конечные показатели СКМ. В технологии исключены горячие процессы при формировании изделия, локализовано выделение паров серы нагревательной камерой, где обеспечивается их отсос и утилизация.

4. Инертные компоненты СКМ (наполнители и заполнители) перемещают при нормальной температуре, укладывают, уплотняют в формы и подогревают до 140...150°C. Затем в межзерновое пространство подается расплав серы следующими способами: гравитационным (при атмосферном давлении), при избыточном давлении, вакуумированным и комбинированным. Отформованные изделия охлаждают и освобождают от форм.

5. Крупный и мелкий заполнители в требуемом соотношении перемещают, укладывают в форму и нагревают до 140...150°C. Отдельно готовят мастику из мелкого наполнителя и серы путем их совместного перемешивания и нагревания до 140...150°C. Затем форму с заполнителем герметично закрывают крышкой и через отверстие внизу формы нагнетают горячую мастику до ее появления и выдавливания через отверстие в верхней крышке формы. После охлаждения изделия освобождают от формы.

Две последние технологии идентичны. Они характеризуются некоторой сложностью химического и технологического плана. В частности, процесс нагнетания расплава серы или мастики не может обеспечить равномерность смачивания компонентов бетонной смеси и, соответственно, однородность разработанного бетона по составу и свойствам. Практическое значение получила вторая технология, обеспечивающая технологическую гибкость и гибкость конечных характеристик СКМ.

Горячие готовые смеси СКМ можно применять при возведении монолитных строительных конструкций в условиях строительной площадки. Используются такие конструкции из СКМ, как покрытия автомобильных дорог, тротуаров, полов и некоторые несущие конструкции.

В этих случаях технология работ близка к технологии устройства асфальтовых и асфальтобетонных покрытий. Основной особенностью СКМ по сравнению с асфальтобетонными покрытиями является различие физических и механических свойствах применяемых вяжущих, т.е. серы и битума, которые отличаются по свойствам, как в расплавленном состоянии, так и после охлаждения.

Учитывая особенности технологии приготовления серных композиционных материалов и используя опыт зарубежных фирм, прежде всего английской фирмы "Sulphur Innovations Ltd.", КПИ им. С.Лазо совместно с РПО СПб

«Агропромстрой» Молдавии провели производственную апробацию составов и технологий изготовления СКМ, разработанных в КПИ, на действующей линии асфальтобетонного завода МПДМК-1 РПО «Агропромстрой» в п. Мерены.

Результаты апробации составов и технологий СКМ позволили установить следующее:

1. Технологическая линия на основе типового оборудования асфальтового завода типа ДС-117-2Е пригодна для приготовления горячих смесей СКМ с применением порошковой или расплавленной серы, подаваемой в смеситель с горячими наполнителем и заполнителем.

2. Технология транспортирования горячей смеси СКМ и ее укладки в формы или монолитные конструкции должна основываться на принципе сохранения тепла СКМ до окончания технологических переделов с обеспечением температуры в пределах не менее 130°C . Этого можно достичь, применяя следующие технологические приемы:

- учитывая, что жизнеспособность смеси СКМ безгранична в известном интервале температур, то для обеспечения требуемой удобоукладываемости горячих смесей СКМ и с целью предупреждения начала кристаллизации, транспортировку этих смесей необходимо осуществлять в термоизолированных укрытых бункерах-термосах, оборудованных регулируемыми термоэлементами;

- предусмотреть в технологической линии изготовления изделий пост подогрева металлических форм до температуры не менее 130°C , предшествующий посту укладки и распределения горячей смеси СКМ в формы;

- инструменты приспособления (разравнивающие и уплотняющие) должны иметь рабочие органы с температурой не менее 130°C ;

- при бетонировании монолитных конструкций перед укладкой горячей смеси СКМ поверхность основания должна быть прогрета (например, газовыми горелками) до $130...140^{\circ}\text{C}$. При этом укладку горячей смеси СКМ необходимо вести равномерно, не допуская перерывов, в результате которых неизбежно охлаждение стыкуемой поверхности, и следовательно, нарушение монолитности. По опыту зарубежных фирм, укладку СКМ следует вести полосами шириной $1,5...3$ м и длиной $15...17$ м, а продольные и поперечные швы заделывать упругими или пластичными материалами, стойкими к средам, в которых предстоит работать уложенному покрытию из СКИ. В случае перерыва в работе, при ее возобновлении рабочий шов необходимо предварительно подогреть до 140°C на глубину $15...20$ мм.

Таким образом, технология приготовления СКМ, разработанная авторами [23], должна включать следующие операции и требования:

- сушку и нагрев смеси заполнителей и наполнителей до температур 170...200°C во вращающемся барабане открытым пламенем форсунки при нагреву заполнителей при приготовлении асфальтобетона;

- подачу смеси нагретых заполнителей и наполнителей цепным мотовым элеватором через вибропроход в расходные бункеры, их сортировку на фракции (наполнитель, песок, щебень 10 мм, щебень 20 мм);

- весовое дозирование горячих заполнителей, наполнителя и их подачу самотеком в смеситель;

- дозирование серы, подачу самотеком в смеситель и перемешивание горячими заполнителями и наполнителями, в результате чего за 2...3 мин. сера плавится, образуя однородную, подвижную горячую смесь СКМ с температурой 140...150°C, готовую к укладке в формы или в монолитные конструкции;

- транспортирование горячей смеси СКМ должно осуществляться в термоизолированных тележках или в автобетоносмесителях, оборудованных обогреваемой рубашкой пропановыми горелками;

- температура поверхности СКМ в изделиях, конструкциях к моменту завершения работ по укладке и уплотнению должна быть не менее 120°C;

- выдержку свежесформованных изделий и конструкций необходимо осуществлять термосным методом до достижения температуры по всему объему СКМ 96°C. Дальнейшее охлаждение проводить в обычных условиях;

- работу по освобождению изделий, конструкций от опалубки (формы) можно начинать при достижении температуры на их поверхности не более 45°C.

Вместе с тем, наряду с высокими физико-механическими свойствами СКМ являются нетермостойкими, обладают повышенной хрупкостью и имеют ряд других недостатков. Устранение основных недостатков является актуальной научной задачей. Среди наиболее перспективных научных направлений являются: подбор оптимальных гранулометрических составов и определение наиболее эффективных наполнителей и заполнителей; введение пластифицирующих, антипирирующих и других функциональных добавок и, наконец, наиболее перспективным направлением является разработка технологии изготовления бетонов на основе полимерных модификаций серы, которые имеют регулируемые физико-механические свойства и повышенную коррозионную стойкость по сравнению с кристаллической модификацией. Сера — неорганический полимер — наиболее перспективный материал будущего в бетоноведении.

Области применения СКМ в строительстве различные. Они используются в тех случаях, когда применение цементного бетона без антикоррозионной защиты недопустимо или требуется конструкционный быстротвердеющий бетон. Известно применение СКМ для связывания кислотоупорных плит кирпичей и разделки швов, футеровки аппаратуры, защиты строительных

конструкций от действия органических и неорганических кислот, солей, при устройстве кислото- и солестойких полов, а в последнее время — для изготовления строительных конструкций. Поэтому СКМ, прежде всего, предназначенны для коррозионно-стойких изделий и конструкций, применяемых при строительстве предприятий химической промышленности, в сельском, дорожном, гидротехническом строительстве, при ремонтно-восстановительных работах /228-230/.

Особенности промышленного изготовления полимерсеробетона заключается в том, что, прежде всего это горячая технология с рабочими температурами 150°C и выше, без сточных вод, на определенных переделах создается повышенная огнеопасность. При модифицировании серы по первому способу, вредных выбросов в атмосферу практически нет. Образующиеся пары серы конденсируются, а кристаллическая сера, осевшая на воздуховодах, возвращается в процесс. В случае воспламенения, которое может произойти при неисправности нагревательного оборудования и отсутствии термоконтроля, пламя легко сбить с поверхности расплава серы или бетонной смеси песком, а по специфическому запаху быстро обнаруживается очаг воспламенения. Технология производства безотходная, поскольку остатки затвердевшей бетонной массы и бракованные изделия можно повторно использовать в производственном цикле после дробления и плавления.

При модифицировании серы по второму способу в реакторе, где протекает процесс сополимеризации серы с реагентом, образуются вредные летучие соединения. Вводимые в смеситель инертные составляющие (наполнитель, крупный и мелкий заполнители) должны быть сухими и иметь температуру 140±5°C. Для этого технология предусматривает предварительную сушку и нагрев инертных в сушильных вращающихся барабанах или специальных емкостях-термосах.

Основным технологическим оборудованием линий являются реактор-наполнитель и смеситель, емкости которых выбирают в зависимости от проектной производительности линии. Дозирование инертных производят по массе, расплава серы — по объему. Для приготовления расплава серы и ее модифицирования служат реакторы с вертикальными лопастным смесителем различной вместимости. В этих же реакторах готовят серную мастику, обеспечивая достаточную подвижность для перегрузки в смеситель.

В обогреваемом смесителе принудительного действия готовят бетонную смесь. Температурный интервал работы смесителя зависит от вязкости расплава и для немодифицированной технической серы составляет 130-150°C. В качестве теплоносителей служат перегретый пар, электроэнергия, газ, постоянно циркулирующее масло. За рубежом известны конструкции передвижных смесителей, работающих на пропане. Для приготовления смеси можно использовать бетоносмесители отечественного производства различ-

ной вместимости, переоборудуемые под любой из теплоносителей, обеспечивающие необходимую рабочую температуру или зарубежные смесители типа "Респекта" для приготовления полимербетона.

После перемешивания горячих заполнителей с мастикой однородная масса поступает в металлические формы для формообразования изделий. Формы иногда нагревают до температуры на $10...20^{\circ}\text{C}$ ниже температуры смеси. В нагретых формах изготавливают изделия с малой массивностью, мелкогабаритные, во втором – крупногабаритные, массивность которых в результате большой тепловой инерционности смеси не требует предварительного нагрева. Например, дорожные плиты, фундаментные блоки, тротуарные мостовые блоки. Формообразование и уплотнение смеси производят по известной вибротехнологии с пригрузом или без него. Время вибрирования смеси зависит от ее подвижности, т.е. содержания серы (в бетонах $10...14\%$) и контролируют по воздуховыделению из смеси. Заглаживание поверхности для предотвращения налипания смеси производят неметаллическими виброрейками, деревянными гладилками, вращающимися валиками с неметаллическим покрытием.

Отформованные изделия с целью ускорения остывания и освобождения оснастки обычно охлаждают в водяных ваннах, обдувают холодным воздухом и другими способами. Следует учитывать, что серобетонные изделия имеют повышенный коэффициент теплопроводности и материал внутри массива долго может находиться в жидком состоянии, продолжительность которого зависит от массивности изделия и температуры охлаждения. Вводя различные пигменты (охра, сурик, титановые белила, сажа, ультрамарин и др.) можно получать цветные составы, предназначенные для декоративных изделий в качестве композиционных составов для реставрации, ремонтных работ, разметки проезжей части дорог и улиц.

В настоящее время во Львовской обл. построены два цеха по выпуску мелкогабаритных изделий (плиты, бордюрные блоки, лотки) производительностью до 2 тыс. м^3 в год и цех по производству крупногабаритных изделий (дорожные плиты размером $175 \times 150 \text{ мм}$) производительностью 10 тыс. м^3 в год. На стадии проектирования находятся установки в гг. Тирасполе и Семипалатинске.

Проведенные Львовским инженерным центром совместно с Киевским НИИ общей и коммунальной гигиены исследования токсикологической безопасности производства и эксплуатации изделий с применением технической серы и золы отстоя показали, что загрязнение воздушной среды рабочей зоны производственных помещений сернистыми соединениями значительно превышает допустимого нормами. Газохроматографические исследования показали, что исследованные составы серных мастик и бетонов при обычных температурах химически стабильны и не выделяют в воздушную среду вредных веществ.

В некоторых регионах подтверждена токсикологическая безопасность производства строительных изделий на основе серы, что позволило рекомендовать внедрять разработанные технологии в практику строительной индустрии для получения высокоэффективных специальных бетонов, отличающихся высокими физико-механическими характеристиками, долговечностью и коррозионной стойкостью. Такие бетоны не могут полностью заменить традиционные цементные, однако в тех случаях, когда необходима по условиям эксплуатации высокая коррозионная и электрокоррозионная стойкость, морозостойкость с одновременным обеспечением высокой прочности, полимерсерные бетоны могут вполне конкурировать с обычными.

Предпосылками освоения серы в технологии стройиндустрии являются не только обширная сырьевая база технической серы и необходимость ее реализации, но и большая потребность народного хозяйства в долговечных, химически стойких материалах.

4.2. Технология изготовления и исследование свойств серных мастик на основе отходов фосфорной промышленности

4.2.1. Технология изготовления и исследование свойств мастик на основе фосфорных шлаков

Технология получения мастик заключалась в следующем: рассчитанные количества серы и фосфорно-шлакового наполнителя (ФШН) в виде сухой смеси помещали в сушильный шкаф и выдерживали до достижения компонентами температуры 120...140°C. Компоненты применялись в тонко измельченном состоянии с удельной поверхностью зерен 2500...3500 см²/г, дисперсность которых достигалась в процессе помола в шаровой мельнице. Затем производилось перемешивание в течение 1...2 мин до получения однородной смеси, которую заливали в нагретые металлические формы. После уплотнения на вибростоле, до полного удаления воздушных пузырьков из массы сырьевой смеси, образцы выдерживали в форме, охлаждая при комнатной температуре и в дальнейшем подвергали испытаниям.

В [12] показано, что предел прочности при сжатии отвержденных образцов изменяется в зависимости от степени наполнения от 18...20 до 50 МПа. Такое значительное повышение прочности обеспечивается оптимальной степенью наполнения, при которой вся сера переходит в более однородное мелкокристаллическое состояние. Это позволяет использовать теоретические предположения и основные положения методики подбора оптимальных составов полимербетонов для полимерсерных с прочностью на сжатие 50...70 МПа и тем самым существенно уменьшить расход серы.

Для определения оптимального количества фосфорно-шлаковых наполнителей изучен характер изменения механической прочности образцов в зависимости от содержания наполнителей (рис. 4.1).

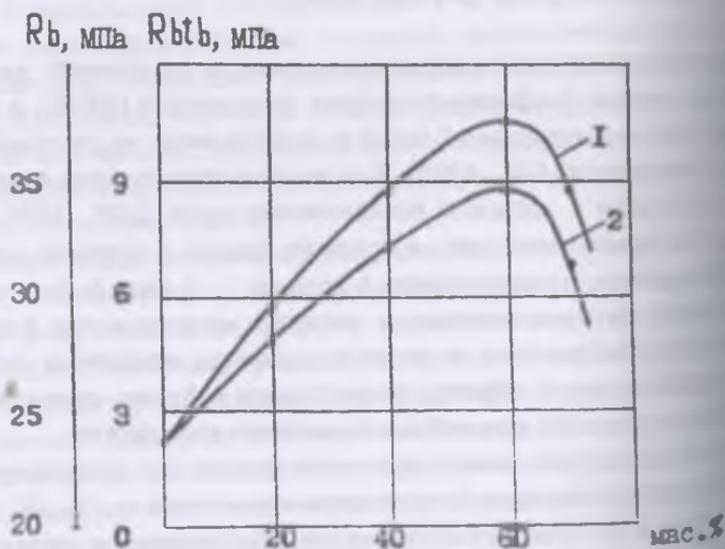
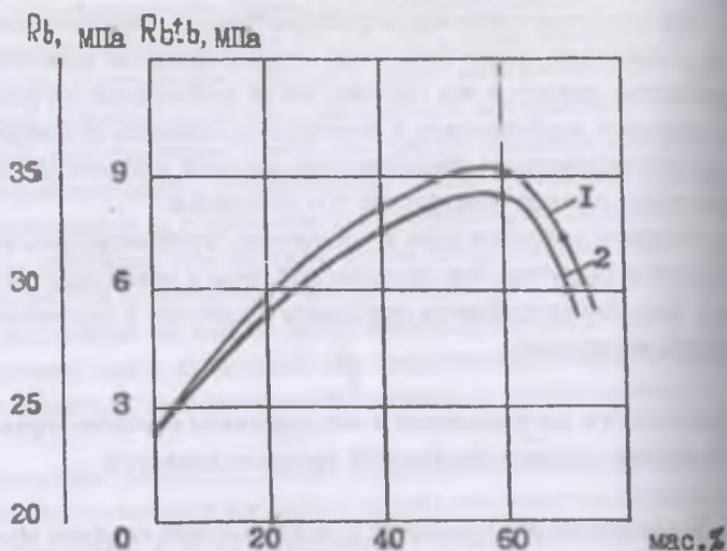


Рис. 4.1. Зависимость изменения предела прочности при сжатии R_b и предела прочности при изгибе R_{btb} — 2 мастики от количества наполнителя: а — гранулированный шлак, б — плотный шлак

Ярко выраженный экстремальный характер изменения прочности в зависимости от степени наполнения в общем виде подтверждает аналогичный характер их зависимости, показанный ранее полимерными и полимерсерными мастиками. Это объясняется снижением внутренних напряжений при твердении серных мастик, которое обеспечивается амортизационной ролью наполнителя /231/. Так, исследованиями /232/ установлено, что внутренние напряжения кристаллической модификации при остывании расплава серы без наполнителей составляло 5 МПа, а при добавлении их — снижалось до 60...80%.

Прочностные свойства с введением ФШН до 60% от массы повышаются, экстремум которых установлен в области оптимального наполнения в пределах соотношения сера:наполнитель 0,67...1,5.

Результаты испытаний показывают, что более высокими прочностными свойствами обладают мастики на основе плотного фосфорного шлака, что обуславливается химическим, и соответственно минералогическим составом шлака. Так, гранулированный шлак представляет собой аморфное стекловидное сферическое вещество с ровной и гладкой поверхностью зерен, а плотный — кристаллическое, с шероховатой и развитой поверхностью, что и предопределяет высокие атомно-молекулярные силы сцепления и адгезионные свойства расплава серы с поверхностью плотного шлака.

Дальнейшие исследования были направлены на определение влияния гранулометрического состава плотного шлака на прочность мастик оптимального состава. Изучались фракции шлака с размерами зерен: 5; 2,5; 1,25; 0,63; 0,315; 0,14 и 0,08 мм, на основе которых изготовлялись смеси с идентичными технологическими параметрами и процессом.

Результаты испытаний показали, что пределы рациональной границы измельчения шлака составляют 3000...3500 см²/г (фракции 0,08 мм и менее), так как мастики на их основе обладают максимальной прочностью, что обеспечивается большей активностью зерен этой фракции (рис. 4.2).

Известные серные мастики на основе природных наполнителей обладают высокими прочностными характеристиками за счет введения модифицирующих добавок /50/. Вязкость разрушения дисперсно-армированного серного бетона). Кроме того, существуют противоречивые мнения относительно химического взаимодействия серы с различными наполнителями и наполнителями /108, 233/.

С целью установления характера взаимодействия серы с компонентами фосфорного шлака, с помощью физико-химических методов анализа, изучалась микроструктура исходных сырьевых материалов и мастик на их основе

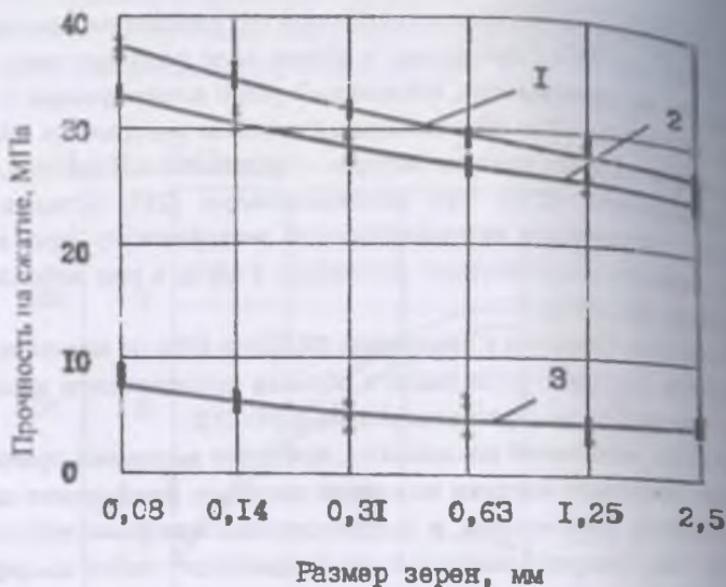


Рис. 4.2. Зависимость прочности мастики от гранулометрического состава шлака: плотный (1), гранулированный (2) и серы (3).

Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что сера в условиях эксперимента имеет крупнокристаллическую структуру (рис. 4.3), характерную для ромбической модификации серы, в которую переходят постепенно, по мере охлаждения и отверждения, другие кристаллические и полимерные разновидности при температуре ниже $95,5^{\circ}\text{C}$ и являющейся самой стабильной из всех известных [153].

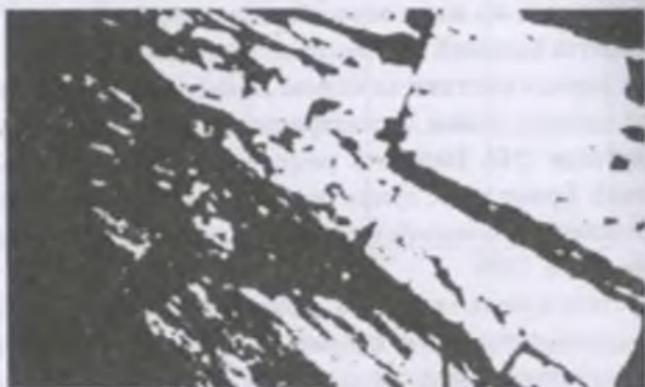


Рис. 4.3. Микрофотография ромбической модификации серы ($\times 300$).

Введение фосфорного шлака существенно изменяет структуру серы, что приводит к получению мастики с мелкокристаллической структурой, обеспечивающей повышение плотности и прочности, уменьшение термической усадки и, следовательно, и внутренних напряжений в массе композиции (рис. 4.4).

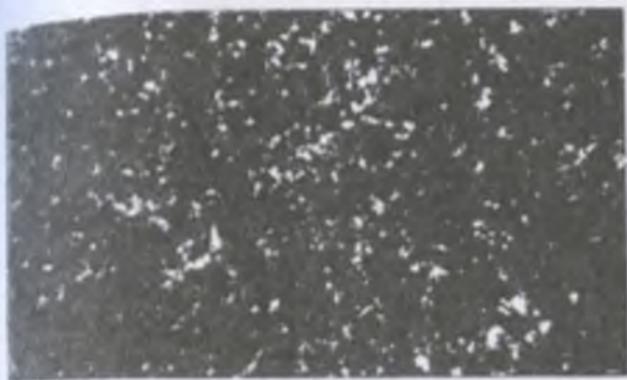


Рис. 4.4. Микрофотография мастики на основе серы и плотного фосфорного шлака ($\times 300$).

Данные дифрактометрического анализа по изучению возможности взаимодействия серы со шлаком в процессе получения мастики, позволили установить различие в рентгенограммах исходного плотного шлака, серы и исследуемой мастики, что выразалось резким снижением интенсивности пиков сырьевых компонентов (рис. 4.5). Кроме того, наблюдается также отсутствие рефлексов с межплоскостным расстоянием $d = 3,07; 2,86; 2,30 \text{ \AA}$, характерных мелилиту, являющимся основным минералом Жамбылских плотных фосфорных шлаков /234/ и появление рефлексов новообразований с $d = 2,63; 2,29; 1,72 \text{ \AA}$.

Термографические исследования этих же составов (рис. 4.6) показывают на термограмме серы присутствие эндотермического эффекта при температуре 105°C , который по мнению авторов /235/ соответствует плавлению α и β модификации серы; при появлении этого же эффекта при 180°C соответствует внутримолекулярной перестройке в расплавленной сере, а при 420°C – кипению серы. Термограмма фосфорного шлака представляет собой плавную линию, свидетельствующую об отсутствии каких-либо эффектов в исследуемом интервале температур.

Дифференциально-термический анализ проводили с помощью фоторегистрирующего пирометра Н.С. Курнакова ФПК-65. Нагрев порошкообразного образца производили до 1000°C при скорости подъема температуры $12^\circ\text{C}/\text{м.}$ За эталон принимали прокаленный глинозем Al_2O_3 . Величина навески исследуемого материала составляла 2 г.

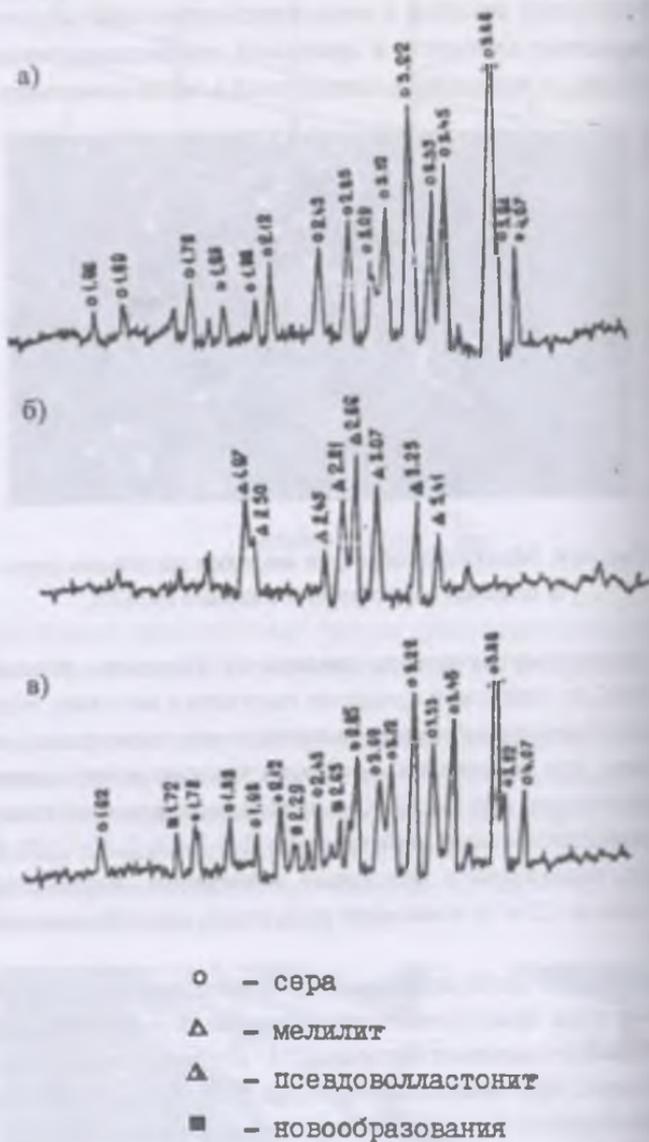


Рис. 4.5. Рентгенограммы: а – серы, б – плотного шлака, в – мастики.

Введение фосфорно-шлакового наполнителя изменяет структуру, появление экзозффекта при температурах 250 и 490°C свидетельствует о наличии новообразований (рис. 4.6в), а эндозффекты при 450 и 530°C – о деструкции мастики.

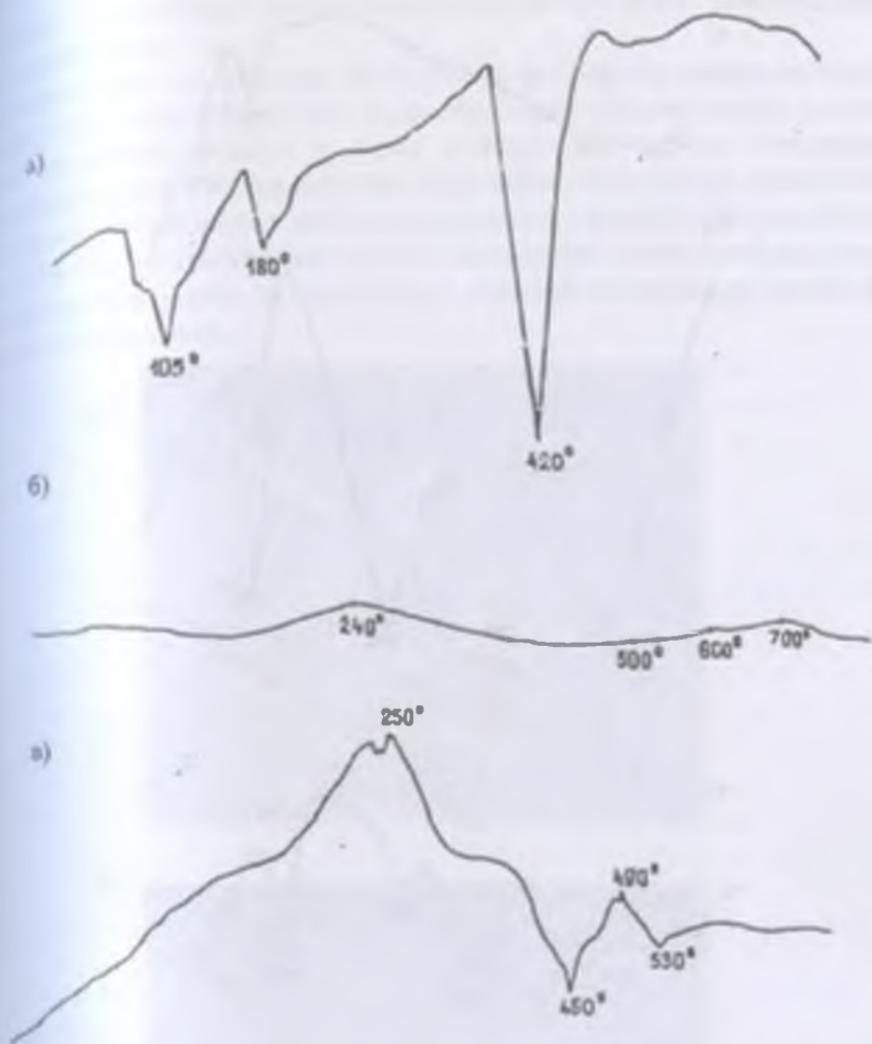


Рис. 4.6. Термограммы: а – серы, б – плотного шлака, в – мастики.

Результаты дифрактографического и термографического анализов серы, наполнителя и мастики на их основе подтверждаются данными ИК-спектроскопией, которые фиксируют интенсивность основных полос поглощения на ИК-спектрах в области $720...850\text{ см}^{-1}$, характерных фосфорному шлаку и $670...730\text{ см}^{-1}$ – сере, которая значительно снижается при введении фосфорно-шлакового наполнителя (рис. 4.7). В то же время, появляются микроучастки с полосами поглощения в области $930...970\text{ см}^{-1}$, которые, по нашему мнению, относятся к новообразованиям исследуемой мастики.

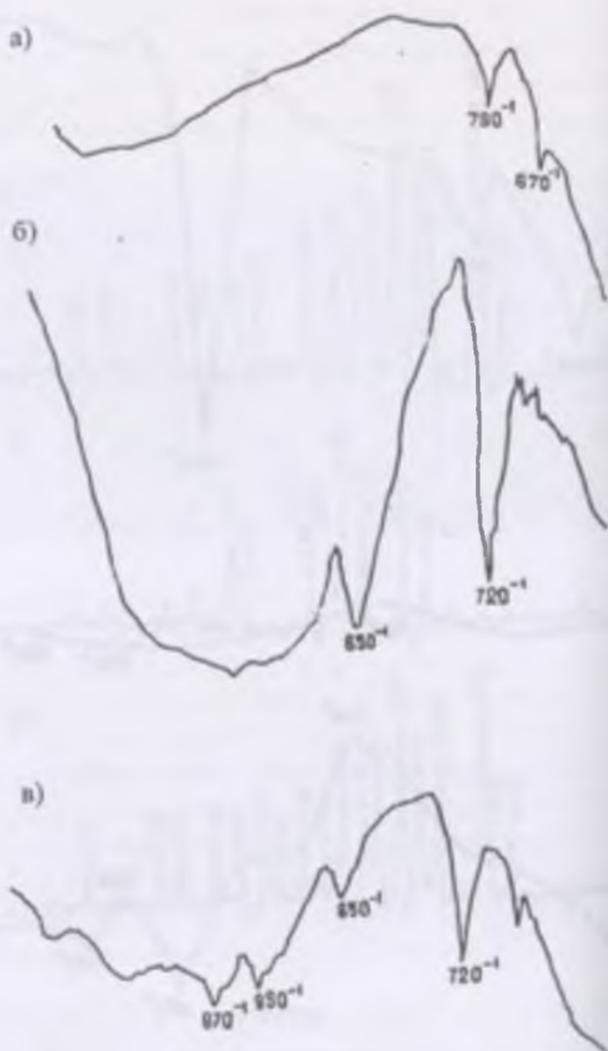


Рис. 4.7. ИК-спектры: а – серы, б – плотного шлака, в – мастики.

Инфракрасные спектры структуры мастик (спектроскопический анализ) снимали с помощью спектрофотометра «SPEKORD-75» в области волновых чисел $400 \dots 2200 \text{ см}^{-1}$. Съемку спектров проводили при следующих условиях: ширина щели – 3 мм; время записи спектра – 2,2 мин; коэффициент усиления – 10; время отклонения пера – 1 с; масштаб спектра по оси абсцисс – $7,5 \text{ мм}/10^2 \text{ см}^{-1}$.

Известно, что в качестве добавок, замедляющих процесс кристаллизации серы или вступающих во взаимодействие с ней с образованием прочных соединений, использовали различные минералы и даже кварцевый песок.

содержащие в своем химическом составе те же элементы, что и фосфорный шлак.

Как отмечено, основой Жамбылских фосфорных шлаков составляет меллитит /123/, образующий две морфологические разновидности: короткие четко ограниченные призмы и зерна неправильной формы. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено образование соединений в виде срастания бесцветных кристаллов меллитита в комплексные образования (рис. 4.8), обеспечивающие увеличение прочностных показателей мастики на основе плотного шлака, по сравнению, с серными мастиками на основе природных наполнителях.

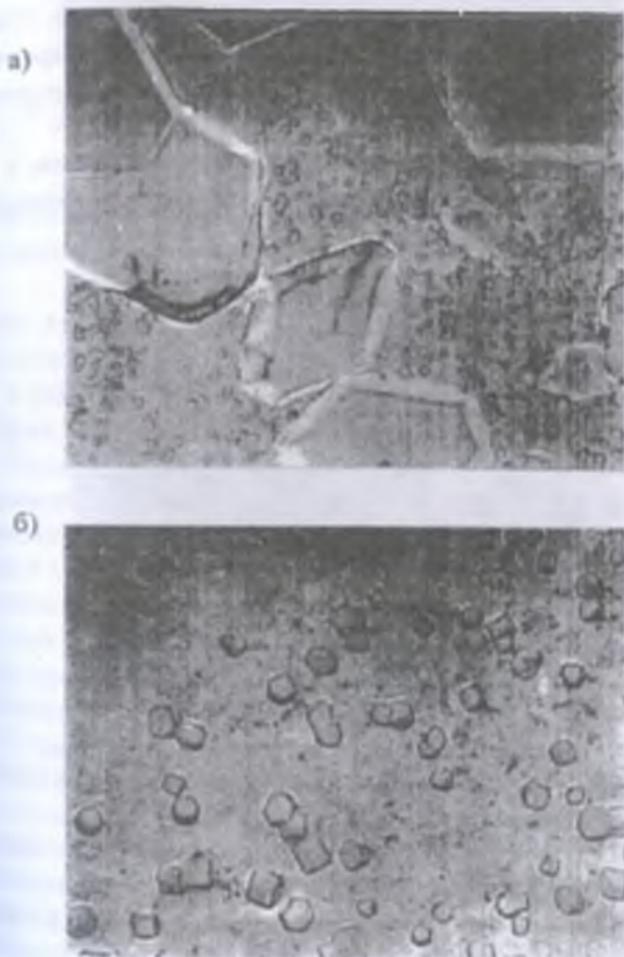


Рис. 4.8. Электронно-микроскопические снимки:
 а – серы, выдержанной при 140°C (×32000);
 б – мастики, выдержанной при 140°C (×17000).

Специфика взаимодействия расплава серы с компонентами цементного камня, в основном состоящего из гидросиликатов, -алюминатов, -алюмофосфатов кальция и извести, подробно рассмотрена в [236, 237], где отмечена полиминеральность цементной матрицы, обеспечивающей образование полимерных анионов серы.

Справедливость предположения образования полимерных анионов серы подтвердили вышеприведенные результаты физико-химического анализа серы, плотного шлака и мастики на их основе, показывающих присутствие новообразований в системе «сера-фосфорный шлак» в виде полисульфидов.

Данное предположение не противоречит мнению авторов [238] относительно химического взаимодействия серы с компонентами природных каменных пород осадочного происхождения, так как мелилит по оптическим константам относится к малоалюминатной разности - алкерманит ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и способствует образованию полисульфидов, а также созданию прочных соединений, показанных на электронно-микроскопических снимках (рис. 4.9 и 4.10).



Рис. 4.9. Электронно-микроскопический снимок мастики ($\times 24000$).

Однако, исследования химического взаимодействия серы с компонентами плотного фосфорного шлака были бы неполными, если не учитывать присутствие в химическом составе шлака пятиоксида фосфора (P_2O_5), присутствие которого обнаружено и в других отходах фосфорного производства - гипсе и фосфоритной мелочи. Интерес к исследованию в этом направлении объясняется и тем, что в качестве добавок, стабилизирующих полимерную модификацию серы в затвердевшей массе, используются фосфор и фосфор



Рис. 4.10. Электронно-микроскопический снимок мастики ($\times 17000$).

4.2.2. Технология и исследование свойств мастик на основе пиритных огарков, фосфоритной мелочи и фосфогипса

Изучение химического взаимодействия серы с отходами производства серной кислоты — пиритными огарками имеет отличительную особенность, поскольку в химическом и минералогическом их составе отсутствуют соединения фосфора.

Таким образом, дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния химического и минералогического состава отходов, используемых в качестве наполнителей, на условия протекания процессов химического взаимодействия и стабилизации полимерной модификации серы в массе затвердевшего композиционного материала.

Технология получения мастик на основе пиритных огарков, фосфоритной мелочи и фосфогипса, применяемых в качестве тонкодисперсных наполнителей, заключается в совместном разогреве серы и наполнителя при температуре $120 \dots 140^\circ\text{C}$, перемешивании до получения однородной массы, виброформовании в течение $15 \dots 30$ с и охлаждении до температуры окружающего воздуха. Составы мастик приведены в табл. 4.1.

Различные соотношения сера:наполнитель показывают (рис. 4.11) влияние степени наполнения в зависимости от вида наполнителя и его характеристик.

Введение фосфогипса в расплав серы в незначительных количествах, не превышающих $0,1\%$ от массы серы, приводит к повышению прочности в 2 и более раз, что обуславливается химическим взаимодействием компонентов фосфогипса с серой. Так, на дифрактограмме мастики интенсивность минимумов фосфогипса (рис. 4.12) значительно снижается ($d = 1,39; 1,44; 1,54 \text{ \AA}$), а

рефлексы с $d = 1,84; 2,00; 2,44 \text{ \AA}$ отсутствуют, что свидетельствует о изменении структуры исследуемых компонентов в процессе изготовления мастики. Основной особенностью которой является появление пиков с межплоскостным расстоянием $1,89; 2,07 \text{ \AA}$.

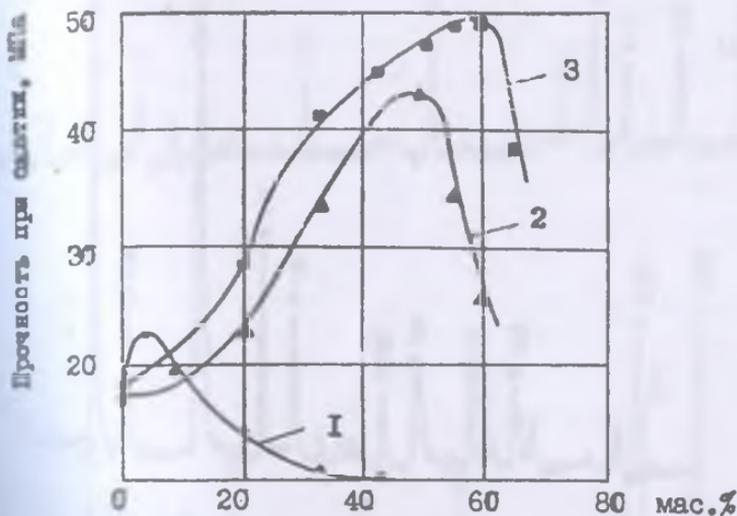
Исчезновение пиков обуславливается наличием новообразований, снижение интенсивности которых можно объяснить частичным проникновением серы в структуру фосфогипса. В этих системах преобладают минералы гипс-гидрата, кальцита и в меньшей степени кварца.

Таблица 4.1

Составы серных мастик на основе отходов
фосфорного производства

| № состава | Компоненты, мас. % | | | | | |
|--------------|--------------------|-----|-----|-------|-------|------|
| | сера | ПФШ | ГФШ | ФГ | ФМ | ПО |
| 1 | 100 | - | - | - | - | - |
| 2 | 80 | 20 | - | - | - | - |
| 3 | 60 | 40 | - | - | - | - |
| 4 | 40 | 60 | - | - | - | - |
| 5 | 30 | 70 | - | - | - | - |
| 6 | 80 | - | 20 | - | - | - |
| 7 | 60 | - | 40 | - | - | - |
| 8 | 40 | - | 60 | - | - | - |
| 9 | 30 | - | 70 | - | - | - |
| 10 | 99,01 | - | - | 0,99 | - | - |
| 11 | 90,91 | - | - | 9,09 | - | - |
| 12 | 80 | - | - | 20 | - | - |
| 13 | 66,67 | - | - | 33,33 | - | - |
| 14 | 57,15 | - | - | 42,85 | - | 20 |
| 15 | 80 | - | - | - | - | 33,3 |
| 16 | 66,67 | - | - | - | - | 42,8 |
| 17 | 57,15 | - | - | - | - | 50 |
| 18 | 50 | - | - | - | - | 55,5 |
| 19 | 44,45 | - | - | - | - | 60 |
| 20 | 40 | - | - | - | 20 | - |
| 21 | 80 | - | - | - | 33,33 | - |
| 22 | 66,67 | - | - | - | 42,85 | - |
| 23 | 57,15 | - | - | - | 50 | - |
| 24 | 50 | - | - | - | 55,55 | - |
| 25 | 44,45 | - | - | - | 60 | - |
| 26 | 40 | - | - | - | 63,64 | - |
| 27 | 36,36 | - | - | - | - | - |

Для установления возможности взаимодействия серы с компонентами пиритных огарков рассмотрим физико-химическую характеристику мастик на основе Рентгеноструктурным анализом серы, пиритных огарков и мастики установлено изменение минералогического состава наполнителя в процессе структурообразования мастики.



1 – фосфогипс; 2 – пиритные огарки; 3 – фосфоритная мелочь

Рис. 4.11. Зависимость прочности при сжатии мастик от количества наполнителя

Так, рентгенограмма, нагретой до 140°C и охлажденной до температуры окружающего воздуха, серы фиксирует наличие орторомбической и моноклинной модификации с межплоскостным расстоянием $d = 2,85; 2,49; 2,43; 2,11; 1,90; 1,78; 1,69 \text{ \AA}$ (рис. 4.13а).

Рентгенограмма пиритного огарка свидетельствует о содержании гематита Fe_2O_3 и магнетита Fe_3O_4 с межплоскостным расстоянием $2,70; 2,54; 2,51; 2,20; 1,84; 1,69 \text{ \AA}$ (рис. 4.13б).

На рентгенограмме мастики отмечается отсутствие линий с $d = 2,70; 2,54; 2,51; 2,20; 1,84; 1,69; 1,48; 1,45 \text{ \AA}$, характерных минералам магнетита, гематита, кальцита и муллита. Кроме того, отмечается появление новых рефлексов с $d = 2,30; 2,16; 2,07; 2,02; 1,89; 1,77; 1,75 \text{ \AA}$ (рис. 4.13в). Это может быть объяснено возможностью взаимодействия серы в условиях эксперимента с оксидными минералами, входящими в состав наполнителя.

Термографические исследования подтверждают присутствие продуктов структурообразования серы с наполнителем. Так, на термограмме мастики (рис. 4.14) показано, что введение пиритных огарков влияет на ее структуру.

причем с увеличением их количества до 50% влияние становится существенным. При 310, 550 и 600°C появляются эндоэффекты, которые, видимо, возникают в результате внутримолекулярных изменений серных мастик.

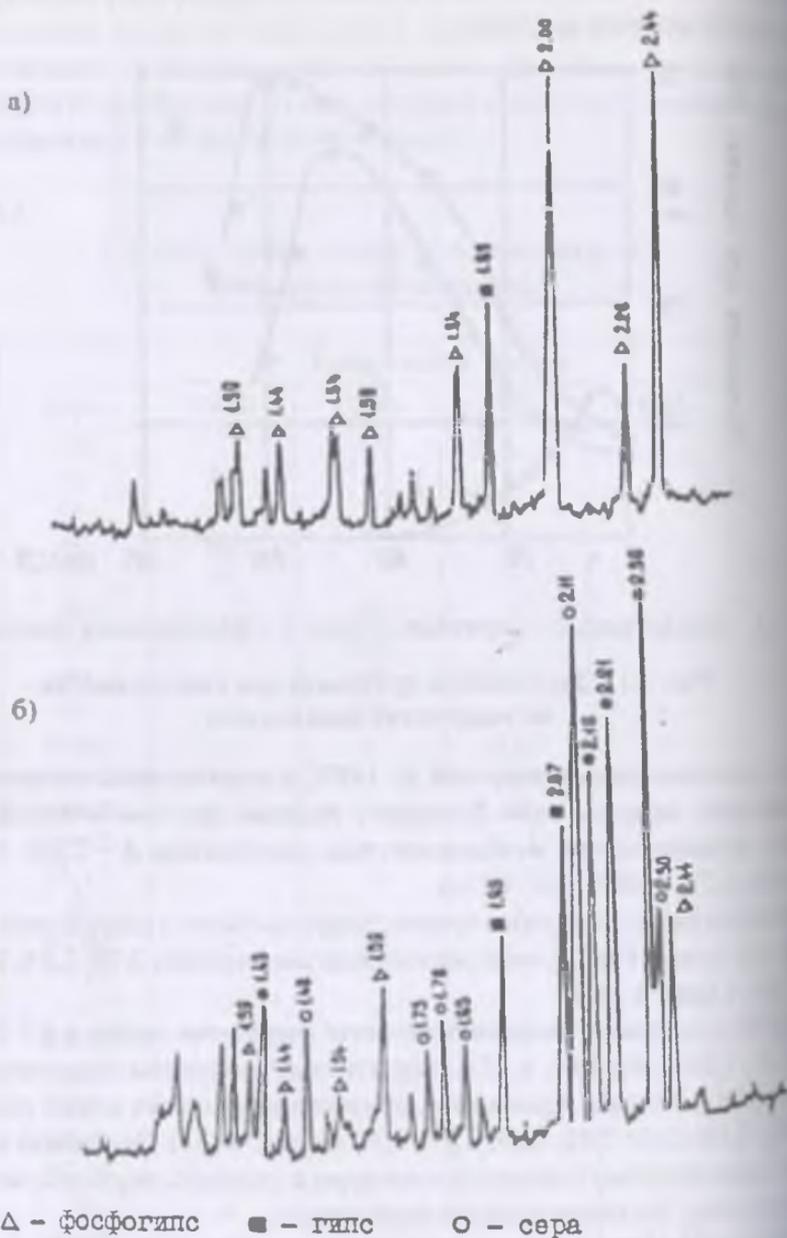


Рис. 4.12. Рентгенограммы: а – фосфогипса; б – мастики.

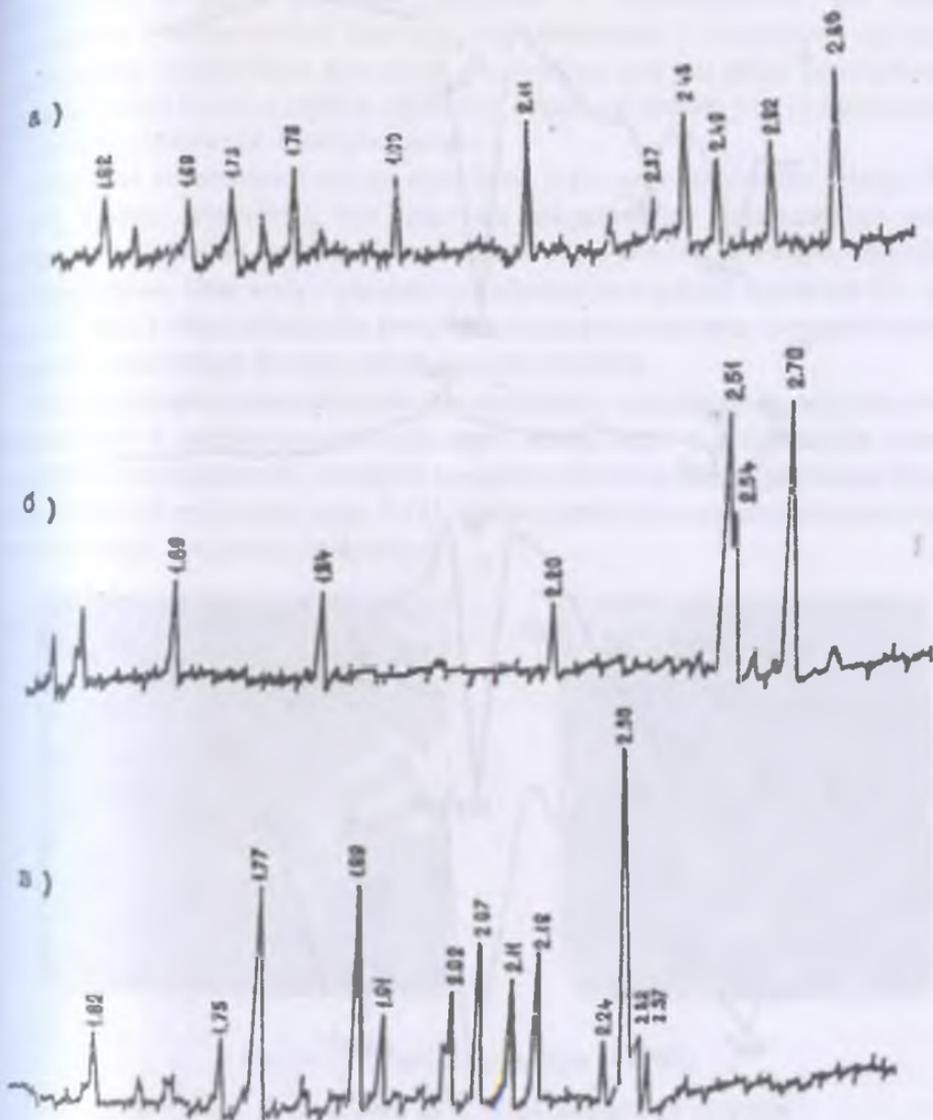


Рис. 4.13. Рентгенограммы: а – серы;
 б – пиритного огарка;
 в – мастики на их основе.

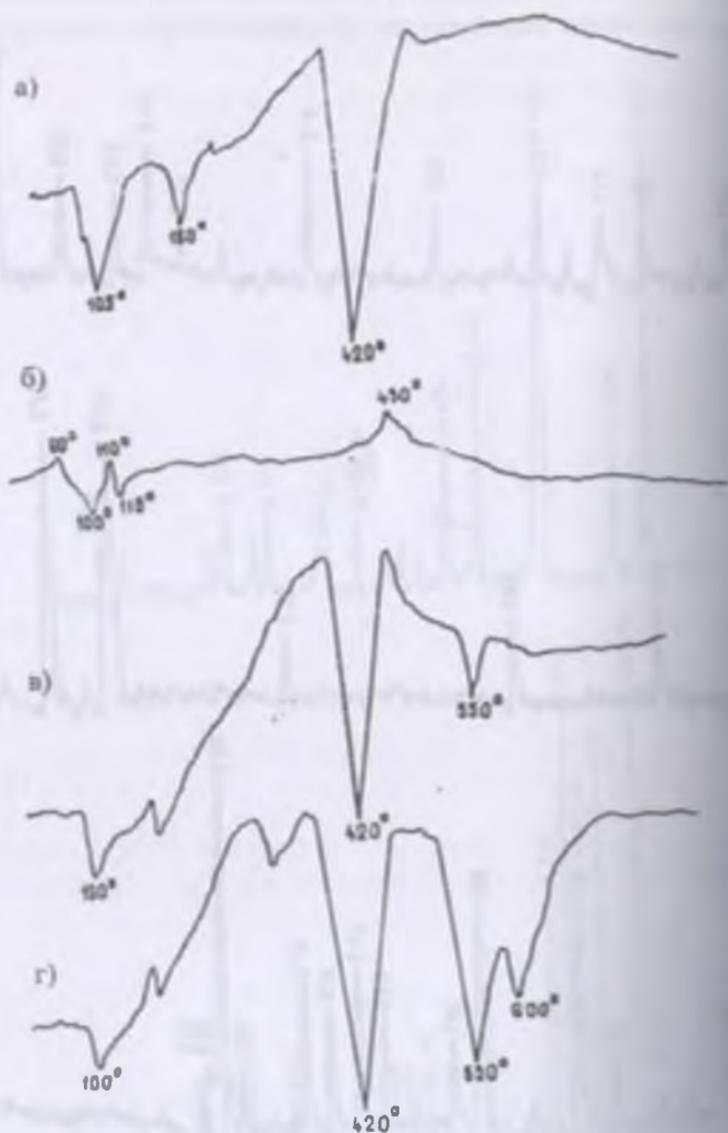


Рис. 4.14. Термограммы:

а – серы;

б – пиритного огарка;

в – мастики (сера : пиритные огарки = 3 : 1);

г – мастики (сера : пиритные огарки = 1 : 1).

Для объяснения механизма взаимодействия расплава серы с компонентами сырьевой смеси нами предполагается, что контактирование частиц серы и наполнителя в среде расплава приводит к возникновению фаз сера-наполнитель осмотического явления, способствующего срастанию частиц с образованием устойчивых агрегатов – кластеров, причем роль лигандов выполняют атомы серы, а ячейки образуют атомы металлов, что не противоречит общей теории кластерообразования.

Учитывая химический состав пиритных огарков, содержащих оксиды Fe, Mn, можно допустить, что кластеры представляют многоядерные комплексные соединения, ячейки которых состоят из атомов металлов, окруженных лигандами. Они могут состоять из атомов нескольких металлов (Fe, Al, Mn), т.е. могут образовываться гетероциклические кластеры, которые и обеспечивают повышение физико-механических свойств.

Электронно-микроскопические исследования наполненной мастики свидетельствуют о видоизменении основной массы серы в присутствии тонкодисперсного наполнителя, введение которого обеспечивает образование более упорядоченной структуры (рис. 4.15), приводящей к повышению плотности, а следовательно, и прочности мастики.

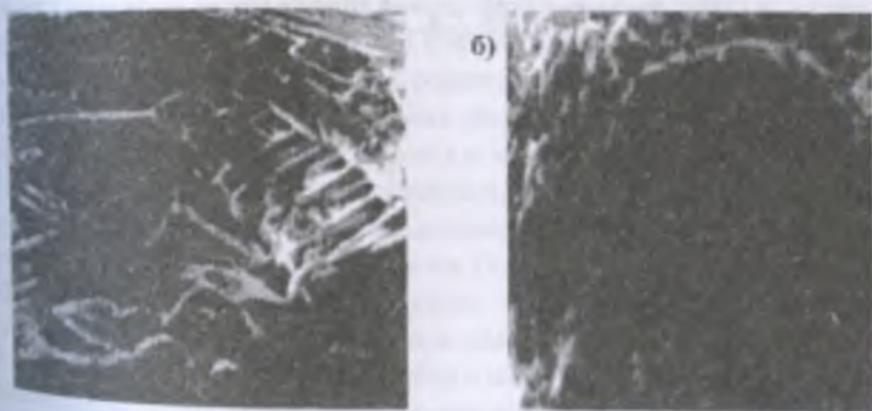


Рис. 4.15. Микроструктура ($\times 2000$)

а – серы; б – мастики на основе пиритных огарков.

Таким образом, в исследуемой мастике отмечается склонность пиритных огарков и за развитой поверхности и хорошей адгезии к образованию адсорбционных связей в фазе сера-наполнитель, обеспечивающих повышение прочностных свойств мастики.

Наибольшей степенью наполнения обладают мастики на основе фосфорной мелочи (рис. 4.11), кривая зависимости которой показывает более вы-

сокий экстремум прочности, что объясняется химической природой и склонностью компонентов фосфоритного наполнителя к специфическому взаимодействию с серой. Об этом свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа мастики.

Так, появление рефлекса с межплоскостным расстоянием 2,28 Å (рис. 4.16), может быть объяснено образованием в процессе эксперимента полимерной серы.

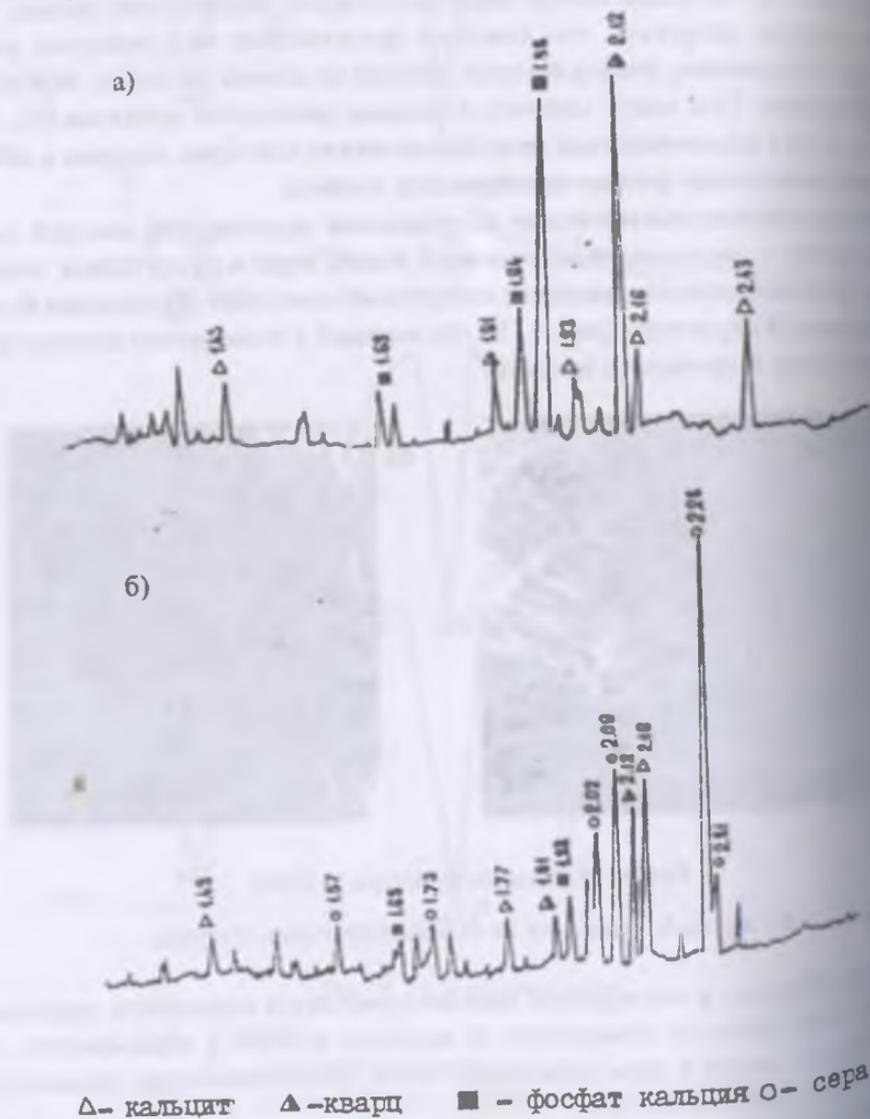


Рис. 4.16. Рентгенограммы: а - фосфоритной мелочи; б - мастики на ее основе.

По нашему мнению, образованию и стабилизации в массе затвердевшей мастики полимерной серы способствует пятиоксид фосфора, содержание которого в химическом составе фосфоритной мелочи превышает 30%. Соответственно, благодаря пластичности и прочности этой модификации серы, достигаются высокие прочностные показатели мастик на основе фосфоритной мелочи, по сравнению с другими наполнителями из отходов фосфорной промышленности.

Сравнение результатов структурных исследований мастик на основе серы и отходов показывает, что свойства и структура отвержденных материалов определяется химическим составом наполнителей, из которых наибольшую активность проявляет фосфоритная мелочь.

4.3. Разработка технологических параметров и принципиальной технологической схемы изготовления изделий из ШПСБ

Изготовление ШПСБ осуществляется по горячей технологии аналогичной технологии асфальтобетона, основными параметрами которой является температура процесса, удобоукладываемость и жизнеспособность, характеризующаяся временем затвердевания смеси. Удобоукладываемость и жизнеспособность ШПСБ смеси оптимального состава изучалась на стандартных образцах-кубах с размером ребер 20 см, соответственно требованиям ГОСТа.

Процесс затвердевания ШПСБ смеси происходит по мере ее охлаждения до температуры окружающего воздуха, т.е. кристаллизации серы в массе материала, обеспечивающей жизнеспособность исследуемых образцов в пределах 30...35 мин. Значение удобоукладываемости смеси позволило отнести ее к жестким смесям и находится в пределах 15...20 с.

Лабораторные исследования показали, что ШПСБ образцы достигают 70...80% прочности в течение 1...2 ч при температуре 20...25°C. Скорость охлаждения практически не влияет на набор и значение прочности, что позволяет расформовывать их из металлических форм сразу же после охлаждения.

Приготовление бетонной смеси производится при температуре 130...140°C, при которой сера имеет минимальную вязкость (0,0065 Па·с), в нагреваемом смесителе путем смешивания нагретых инертных заполнителей оптимального фосфорного шлака фракции 0,14...10 см) с мастикой, приготовляемую в специальном плавителе в процессе перемешивания технической серы с плотным фосфорно-шлаковым наполнителем фракции менее 0,14 мм.

Удличительной особенностью технологии приготовления полимерсерного бетона на основе фосфорного шлака по сравнению с существующими, является то, что исключается введение специальных модифицирующих добавок, вводимых для стабилизации полимерной серы.

Результатами изучения физико-химических свойств шлакополимеростройки определена оптимальная температура процесса приготовления исследуемого материала, равная 160°C . Однако вязкость серы при этой температуре достигает максимального значения $93...120 \cdot 10^{-3}$ Па·с), что затрудняет процесс перемешивания смеси. Поэтому приготовление мастики осуществляется в плавителе с регулируемой температурой процесса по следующей последовательности: серу или серосодержащий отход с фосфорно-шлаковым наполнителем в холодном состоянии перемешивают и нагревают в плавителе до температуры $120...140^{\circ}\text{C}$ до получения однородной массы. Затем ее температуру поднимают до $160...180^{\circ}\text{C}$ для максимального полимерообразования и стабилизации полимерной модифицированной серы с пятиоксидом фосфора, содержащегося в плотном шлаке, выдерживая смесь мастики в течение 1 ч.

Полученную мастику можно сразу вводить в смеситель или помещать в водяную ванну для грануляции, что позволяет использовать ее в виде гранул.

Принципиальная технологическая схема приготовления изделий из ШПСБ представлена на рис. 4.17. Фосфорный шлак различных фракций в виде песка и щебня из бункеров 1 и 2 через дозаторы 3 поступает на ленточный транспортер 4, а затем в сушильный барабан 5, в котором производится сушка и нагрев. После достижения температуры при выходе из барабана $160 \pm 5^{\circ}\text{C}$ в смесители подают горячим элеватором 6 в бункер 7. Затем шлак засыпают в бетоносмеситель 14, в котором производится сухое перемешивание твердой части зерен в каркасе конгломерата, в течение $30...40$ с.

Порошковая сера и фосфорно-шлаковый наполнитель в холодном состоянии подают в бункеры 9, 10 и дозатора элеватором или пневмотранспортером в плавитель 12 для приготовления мастики. Мастику в бетоносмесителях можно вводить в вязком состоянии или в виде гранул, для получения которых расплавленную мастику, после 1 ч. выдержки для стабилизации полимерной серы при температуре $160...180^{\circ}\text{C}$ в плавителе, заливают в водяную ванну 17.

В случае применения мастики в горячем состоянии, ее подают через дозатор 13 в смеситель 14, в котором все составляющие компоненты перемешиваются в течение 3...5 мин при температуре $120...140^{\circ}\text{C}$ до образования однородной ШПСБ смеси. Полученную смесь заливают в предварительно подготовленную металлическую опалку 15, установленную на виброподставке 16 и формируют вибрированием до полного интенсивного удаления пузырьков воздуха.

При охлаждении изделий до $40...50^{\circ}\text{C}$ производится распалубка форм и складирование изделий, а формы вновь устанавливаются для заливки смеси.

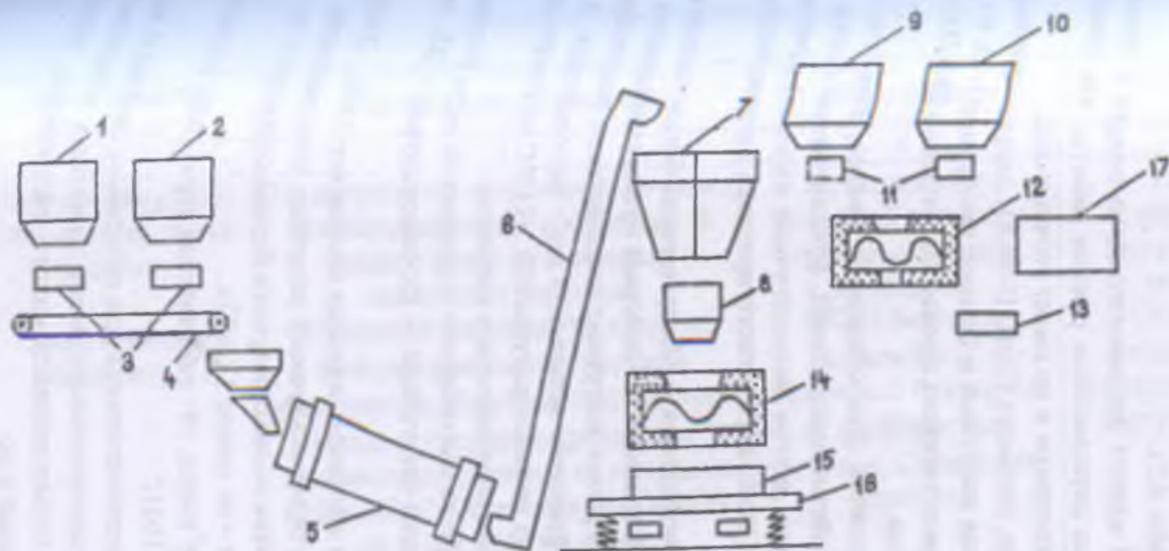


Рис. 4.17. Схема основной технологической линии изготовления изделий из ШПСБ:

1, 2 - бункеры щебня и песка; 3 - дозаторы щебня и песка; 4 - ленточный транспортер; 5 - сушильный барабан; 6 - горячий элеватор; 7 - накопительный бункер; 8 - дозатор; 9 - бункер серы; 10 - бункер наполнителя; 11 - дозаторы серы и наполнителя; 12 - смеситель; 13 - дозатор мастики; 14 - горячий смеситель; 15 - металлическая опалубка; 16 - виброплощадка; 17 - водяная ванна для грануляции мастики.

Разработанная технология является безотходной, т.к. рециклирование серы обеспечивает использование, образовавшегося по каким-либо технологическим причинам, брака непосредственно после его измельчения и переплавки в смесителе для повторного изготовления изделий без снижения их прочности.

Так, разработана технология опытно-промышленного производства мелко-размерных изделий для условий агрофирмы колхоза «Заря» Городокского района Львовской области (табл. 4.2).

Производство состоит из одного технологического потока с проектной мощностью – 1000 м³/год при двухсменном режиме работы, что составляет 2400 т изделий, является безотходным и не имеет сточных вод.

По пожарной безопасности, согласно СНиП П-90-81, данное производство относится к категории В; склад инертных и готовой продукции – Д; по санитарной характеристике производственных процессов, согласно СНиП П-92-76 – к группе Iв горячих процессов.

Изготовление изделий (плитка для облицовки плотин, каналов, полов промышленных и сельскохозяйственных зданий, фундаментные блоки, изделия подземного строительства и другие мелкоштучные изделия) производится по принципиальной схеме технологического процесса изготовления базового изделия (рис. 4.18).

Приготовление смеси производится в обогреваемом бетоносмесителе на базе бетономешалки СБ-133 циклического действия путем смешивания предварительно обезвоженных, нагретых инертных заполнителей плотного электротермофосфорного шлака фракций: менее 0,14 мм – наполнителя, 0,14... мм – песка и 5...10 мм – щебня до температуры 200...210°C со связующим на основе технической серы, приготавливаемом в плавителе.

При использовании в качестве связующего технической серы базовый состав смеси в мас.% следующий: связующее – 15; наполнитель – 22; песок 19; щебень – 44.

Средняя плотность смеси в готовом изделии составляет 2300...2400 кг/м³ и зависит от средней плотности используемых инертных заполнителей.

Предел прочности на сжатие полимерсерного бетона составляет не менее 50, на растяжение при изгибе – не менее 17 МПа.

Расход материалов на 1 м³ смеси, кг: техническая сера – 360; наполнитель – 585; песок – 454; щебень – 1001.

Плитка облицовочная, предназначенная для облицовки плотин и каналов для сооружения кислото- и щелочестойких полов, защитных облицовок стен сооружений, в том числе сельскохозяйственного назначения, крыш, складов минеральных удобрений и др.

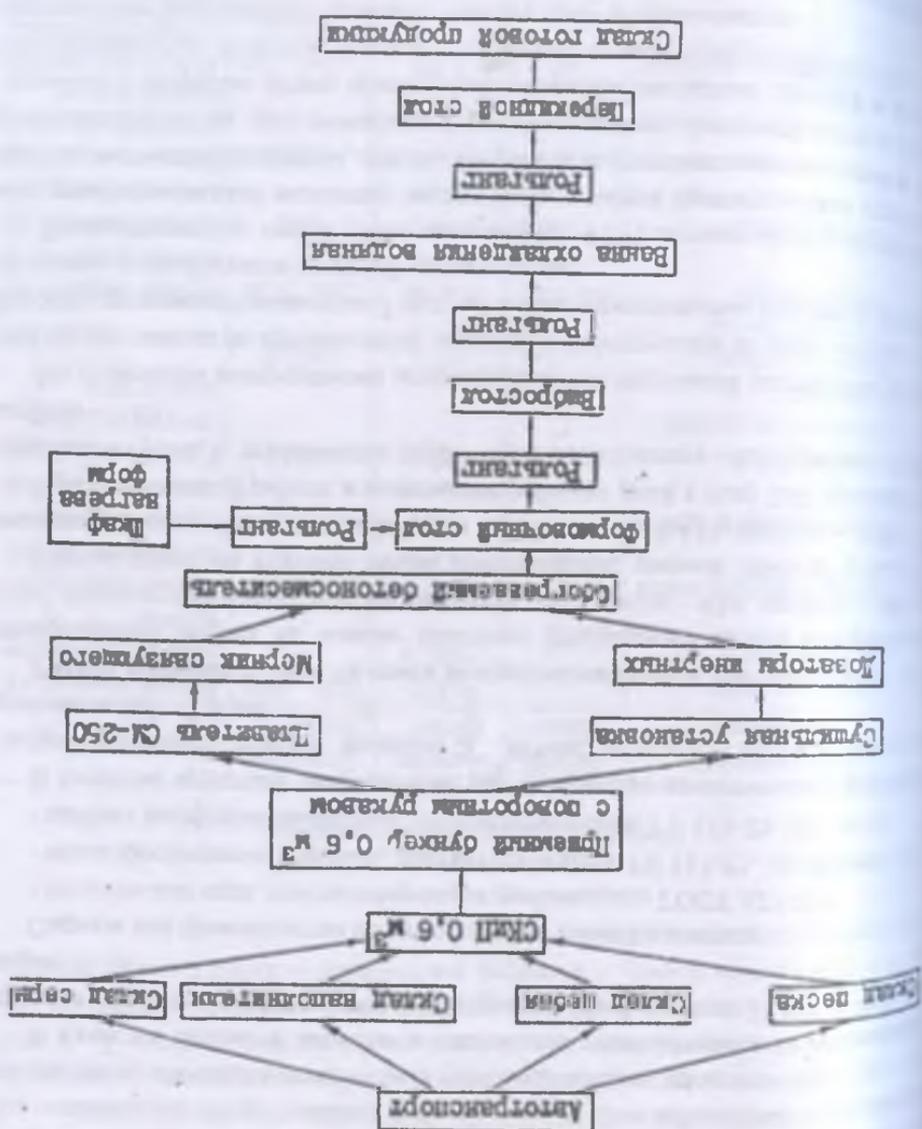
| № № | Наименование операции | Требования к операции | Оборудование | Порядок проведения операции |
|-----|--|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Хранение инертных (наполнителя, песка и щебня) | Не допускается загрязнение во время транспортирования и хранения. В зимнее время не допускать замерзания инертных | Автотранспорт, закрытый склад или производственное помещение | Завоз инертных автотранспортом. |
| 2 | Сушка и нагрев инертных | Смешение инертных на входе и выходе сушильной установки исключается. Инертные в сушильную установку подаются отдельно. Температура инертных на выходе не менее 200°С. Остаточная влажность не выше 0,1% по массе. | СКИП ёмкостью ковша 0,6 м ³ . Приёмный бункер 0,6 м ³ с поворотным рукавом. Сушильная установка | Разгрузка вручную или механизировано СКИПом подаются отдельно инертные в бункер, откуда самотеком поступают в сушильную установку |
| 3 | Дозировка инертных | Дозирование с точностью до 2%. Дозатор и пути движения инертных не должны препятствовать их свободному продвижению и не должны приводить к потере тепла | Объёмный дозатор Течки с теплоизоляцией | Инертные по очереди, самотеком поступают в рабочий бетоносмеситель |
| 4 | Хранение связующего | Не допускается увлажнения, загрязнения, действия открытого огня и температуры более 110°С | Закрытый склад или бункер запаса | Завоз связующего навалом в закрытом брезентовом кузове автомашины или в мешках |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|---|--|--|---|
| 8 | Приготовленная смесь | Температура приготовления 140±5° | Обогреваемый бетоносмеситель СБ-133 | Смесь приготавливается путем совместного |
| 9 | Нагрев металлоформ. Подача их на формовочный стол | Исключается контакт смеси с источником тепла. Формы должны очищаться от остатков смеси. Температура форм после нагрева должна быть 160...180°С | Шкаф нагрева форм. Ролланг. Металлоформы. | Нагрев форм производится в шкафу нагрева форм, позволяющим за короткое время нагреть их до 180°С, после чего они подаются по роллангу на формовочный стол |
| 10 | Смазка форм (укладка арматуры) | Количество смазки должно быть минимальным, достаточным для равномерного её распределения. Смазка должна быть термостойкой и при 200°С не выгорать | Формовочный стол. Ролланг. Приспособление типа «удочка», «квача» | Смазка форм и при необходимости, укладка арматуры: и закладных деталей производится на формовочном столе, откуда формы по роллангу подаются на вибростол |
| 11 | Формовка изделий | Температура форм не ниже 160°С. Формовка окончена после прекращения выделения пузырьков воздуха из смеси во время уплотнения. Время формовки зависит от массы и размеров изделия | Ролланг. Вибростол | Формовка изделий производится на вибростоле путем подачи горячей смеси в нагретые формы |

Продолжение таблицы 4.2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------------------------------|--|---|--|
| 5 | <p>Приготовление расплава</p> | <p>Связующее должно быть сухим. Температура расплава $160 \pm 5^\circ\text{C}$, пути движения расплава не должны препятствовать его свободному продвижению и приводить к потере тепла</p> | <p>СКИП ёмкость ковша $0,6 \text{ м}^3$. Приёмный бункер $0,6 \text{ м}^3$ с поворотным рукавом. Плаватель СМ-250</p> | <p>Сухое связующее со склада подаётся в приёмный бункер, откуда самотёком в плавитель с принудительным перемешиванием</p> |
| 6 | <p>Дозировка связующего</p> | <p>Дозатор должен обеспечивать точность дозирования до 2% при температура-туре расплава до 145°C. Пути движения расплава не должны препятствовать его свободному продвижению и приводить к потере тепла</p> | <p>Объёмный дозатор, жидкостный, температуростойкий. Точки с теплоизоляцией</p> | <p>Связующее из плавителя самотёком поступает в дозатор, откуда также самотёком в работающий бетоносмеситель</p> |
| 7 | <p>Приготовление мастики</p> | <p>Температура приготовления $120 \dots 140^\circ\text{C}$ до получения однородной массы, затем выдерживают при $160 \dots 180^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.</p> | <p>СКИП ёмкостью ковша $0,6 \text{ м}^3$. Приёмный бункер с поворотным рукавом. Плавитель СМ-250</p> | <p>Нагретый наполнитель после нагрева подается в плавитель и перемешивается с расплавом связующего при температуре $120 \dots 140^\circ\text{C}$ до получения однородной массы. Затем, полученную мастику выдерживают при $160 \dots 180^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.</p> |

Рис. 4.18. Принципиальная схема технологического процесса изготовления газовой изделия.



| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|------------------------------------|---|--|--|
| 12 | Охлаждение изделий | Температура воды в ванне желательна минимальная. Температура изделия после охлаждения 50...60°С | Рольганг Водяная ванна | Свежеформованные изделия в оснастке по рольгангу поступают в ванну, откуда по рольгангу — на перекидной стол |
| 13 | Разопалубка изделий и очистка форм | Формы не должны после очистки иметь остатки бетонной смеси | Металлические щетки, скребки. Перекидной стол. Кран — балка грузоподъемностью 0,5...1 т | Разопалубка изделий производится путем выемки их из форм с помощью перекидного стола или за подъемные петли кран — балкой с перемещением на склад или на транспорт. Формы поступают в шкаф нагрева |

Из полимерсерного бетона на фосфорном шлаке могут изготавливаться элементы обстановки автомобильных дорог: дорожные оградительные стеллажи, километровые и указательные знаки и т.д.; фундаменты, в том числе под техническое оборудование; виноградные стойки шпалеры; ограждения для пастбищ; сточные лотки; кольца труб подземного строительства и др.

В качестве базового изделия в настоящем технологическом регламенте принята тротуарная плитка, соответствующая требованиям ГОСТ 17608-4 (марка К--1).

Сырьем для производства полимерсерных смесей является:

- техническая сера, соответствующая требованиям ГОСТ 127-76*;
- песок фосфорно-шлаковый, соответствующий ТУ 113-25-101-06-89;
- щебень фосфорно-шлаковый, соответствующий ТУ 113-25-101-08-89

В качестве крупного заполнителя, для получения качественных изделий следует применять щебень фракции 5...10 мм, мелкого – песок с модулем крупности 1,5...2,5 мм.

Расчет материального баланса потребности сырья. Рабочий состав полимерсерного бетона на основе плотного фосфорного шлака следующий, кг/м³: техническая сера – 360; наполнитель – 585; песок – 454; щебень – 1001.

Расход сырья на годовой объем производства, равный 1000 м³ в тыс. т: техническая сера – 0,36; наполнитель – 0,585; песок – 0,454; щебень – 1,001.

При 2-х сменной работе и количестве рабочих дней в году 260, расход материалов в сутки, т: техническая сера – 1,39; наполнитель – 2,27; песок – 1,63; щебень – 3,85.

На основании выполненных комплексных исследований разработан рабочий проект завода по производству изделий и конструкций из полимерсерных бетонов производительностью 3 тыс. м³ в год, строительство которого начато на одном из комбинатов цветной металлургии.

Технологическая линия этого завода (рис. 4.19) состоит из шести основных участков: склада исходных материалов, участка приготовления сернистого вяжущего с модификатором, сушки, нагрева и подготовки наполнителей и заполнителей участка приготовления и формования серо-бетонной смеси с подготовкой и нагревом форм, арматурных каркасов, закладных деталей и автоматизированным пультом управления, склада готовой продукции, участка по переработке бракованных изделий, участка газо- и пылеочистки.

На склад исходные материалы поступают в соответствующие отделы автотранспортом, из которых с помощью мостового крана и конвейера загружаются в бункера-накопители 2, 3, 4. Из бункеров-накопителей сернистый модифицирующий добавка подаются в реактор 5 для приготовления модифицированного сернистого вяжущего, а песок и щебень подаются в сушильный барабан 6 для сушки и нагрева и по утепленному элеватору 7 с температурой

145°C направляются в теплоизолированные бункера 8, а минеральная мука с помощью агрегата 10 – в бункер 9. С помощью соответствующих дозаторов 13 необходимое количество минеральной муки, песка и щебня загружается в обогреваемую бетономешалку 14, сухая смесь перемешивается 1...1,5 мин. после чего из реактора 5 через дозатор 13 в бетономешалку подается модифицированное серное вяжущее, и смесь вновь перемешивается 2...3 мин. готовая смесь выгружается непосредственно или с помощью бетоноукладчика 15 в подогретую форму, в которую вмонтированы необходимый арматурный каркас и закладные детали.

Таблица 4.3

Нормы технологического режима

| № | Наименование операции | Время мин | Количество | Температура, °С | Примечание |
|----|---|-----------|--------------|----------------------------|--|
| 1 | Сушка и нагрев наполнителя | | 0,585 тыс. т | 220...240 | Время зависит от влажности наполнителя |
| 2 | Сушка и нагрев песка | | 0,454 тыс. т | 220...240 | Время зависит от влажности песка |
| 3 | Сушка и нагрев щебня | | 1,001 тыс. т | 220...240 | Время зависит от влажности щебня |
| 4 | Приготовление расплава связующего и мастики | 1...1,5 | 132 л | 160±5 | Время следует установить опытным путем |
| 5 | Приготовление бетонной смеси | 1...1,5 | 65 л | 145±5 | |
| 6 | Нагрев форм | 20...30 | 1 комплект | 160...180 | Время зависит от массы форм |
| 7 | Смазка форм | 1...2 | 1 шт. | 160 | Время зависит от размера форм |
| 8 | Формовка изделий | 3...5 | 1 шт. | 140±5 | Время зависит от размеров форм и армирования |
| 9 | Охлаждение изделий | 30 | 1 шт. | до 50...60 (в воде 5...10) | Время скорректировать опытным путем |
| 10 | Распалубка изделий | 3...5 | 1 шт. | до 40...50 | |
| 11 | Чистка форм | 5...10 | 1 шт. | 20±5 | Время зависит от размеров |

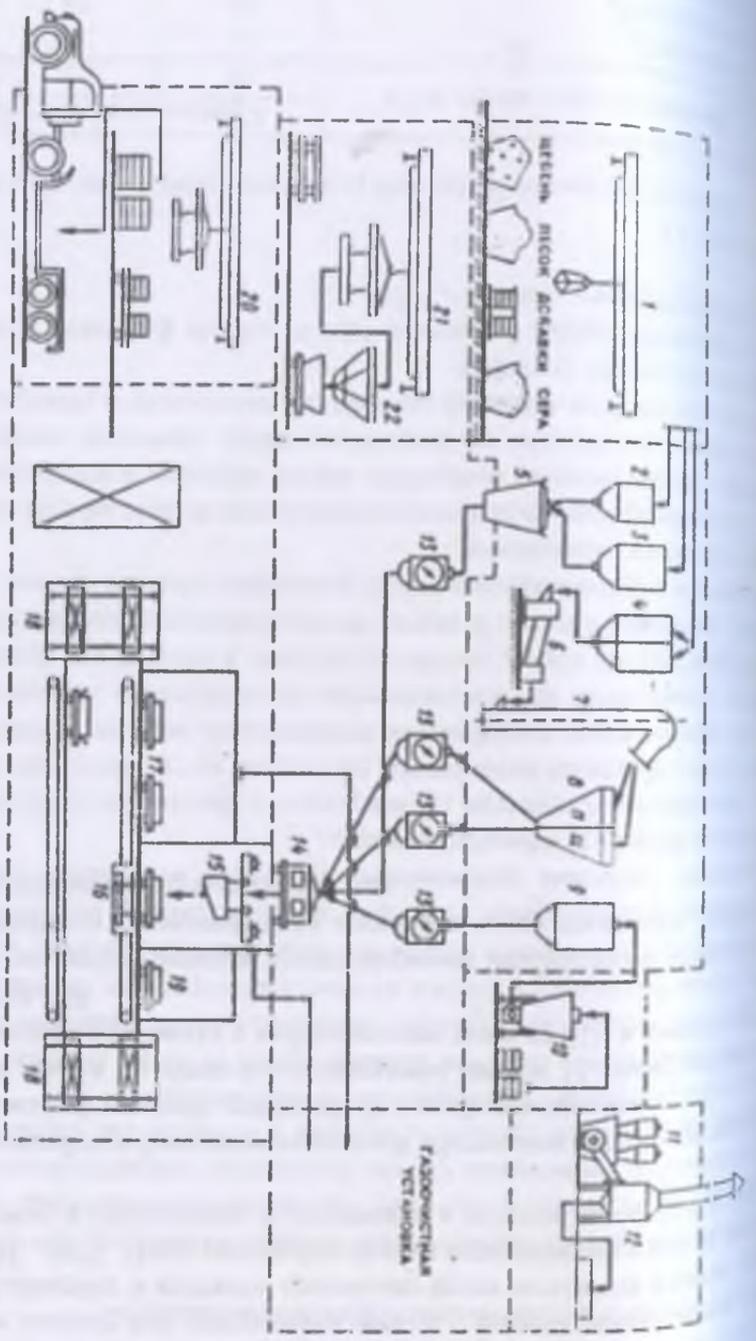


Рисунок 4.19. Технологическая схема производства изделий из полимерного бетона

1 — склад материалов с мостовым краном; 2, 3, 4 — бункера-накопители модифицирующих добавок, серы, песка и щебня; 5 — реактор для модификации серы; 6 — сульфидный барабан; 7 — элеватор; 8 — бункер для песка и щебня; 9 — бункер для минеральной муки; 10 — агрегат подачи минеральной муки; 11 — циклон; 12 — пылеулавливатель; 13 — дозаторы; 14 — обогреваемая бетономешалка; 15 — бетоноукладчик; 16 — инфракрасная печь; 17 — тележки с формами; 18 — передаточные тележки; 19 — камера нагрева форм; 20 — склад готовой продукции; 21 — участок переработки бракованной продукции; 22 — щековая дробилка.

Спецификация основного технологического оборудования

| № | Наименование | К-во | Техническая характеристика | Основные параметры, мм |
|----|---|------|---|--|
| 1 | Сушильная установка (Н.О.) | 1 | Работает на ТЭНах Кол-во - 24 шт. Мощность - 19,2 кВт Марка СМ - 250 Мощность электро- двигателя | Помезный объем 1,8 м ³ 1890x1950x2280 Объем 250 л 910x740x1010 Объем по загрузке 100 л 2305x1500x1370 Кол-во форм - 8 шт Размер форм 500x500x50 |
| 2 | Плавитель (С.О.) | 1 | Марка СМ - 250 | Объем 250 л 910x740x1010 |
| 3 | Смеситель на базе бетономешалки | 1 | Мощность электро- двигателя | Объем по загрузке 100 л 2305x1500x1370 Кол-во форм - 8 шт Размер форм 500x500x50 |
| 4 | Шкаф нагревателя СБ-133 | 1 | Работает на ТЭНах Кол-во - 16 шт Мощность - 12,8 кВт Рабочая температу- ра 150±5°С | Объем по загрузке 100 л 2305x1500x1370 Кол-во форм - 8 шт Размер форм 500x500x50 |
| 5 | Виростол (Н.О.) | 1 | Виростол площа- лочный ИВ - 98 | 980x490x1100 Мощность - 0,4т |
| 6 | Дозаторы объемные (Н.О.) | 2 | Точность взвешива- ния до 2% по массе | Емкость -- 0,05 м ³ Отмеряемые емко- сти - 22 л |
| 7 | Мерник дозатор рас- твора связующего | 1 | Оборудованный тем- пература 160±5°С | Отмеряемые емко- сти - 22 л |
| 8 | Ванна охлаждающая из- делий (Н.О.) | 1 | Температура воды | 2500x1200x790 750x1250x1200 |
| 9 | Установка для нагрева масла (Н.О.) | 1 | Температура 5...10°С | 2500x1200x790 750x1250x1200 |
| 10 | Стол нереклидной (Н.О.) | 1 | Кол-во форм, одно- масла 900 л квт, рабочий объем шар мощность - 30 электронагрев, об- трансформаторное, 160±5°С, масло | 900x600x650 |
| 11 | Стол приема изделий (Н.О.) | 1 | Кол-во принимае- мых изделий - 1 шт мьх, 1 шт | 600x645x800 |
| 12 | Рольганг (Н.О.) | 6 | Механический на роликах | Размер секции 800x600x600 |
| 13 | Металлические разборные формы | 20 | Лист металлический толщиной не менее 3 мм | 500x500x50 |

Виброформование производят на виброплощадке 16 до появления на поверхности изделия жидкой фазы (серной мастики), но не более 2...3 мин. Сформованное изделие или конструкция вместе с формой направляется на распалубку. Распалубку и контроль производят после остывания изделия до температуры 35...40°C. После распалубки формы возвращаются в цех на очистку и подготовку к следующему формованию, а изделия на склад готовой продукции.

Участок переработки бракованных изделий оборудован мощным прессом (на схеме не показан), щековой дробилкой 22 и мостовым краном.

На участке газо- и пылеочистки установлены циклон 11, пылеулавливатель 12 и установки по очистке и нейтрализации газов от SO_2 и каталитического дожига H_2S .

Производство серных бетонов предусматривает необходимую механизацию и автоматизацию управления всем технологическим процессом, осуществляемую с центрального пульта управления.

5.1. Физико-механические

ских свойств полимерсерных бетонов имеет значение для назначения основных областей его применения. Одним из основных показателей полимерсерного бетона является его прочность, которая в большинстве случаев определяет надежность работы в конструкциях и сооружениях.

Изучение физико-механических свойств бетона является его прочностью, обеспечивающей надежную работу в конструкциях. Деформативные свойства бетона в процессе эксплуатации (упругость, ползучесть), необходимо учитывать при определении трещиностойкости полимерсерных бетонов, которые проявляются в процессе эксплуатации (упругость, ползучесть), необходимо учитывать при определении трещиностойкости полимерсерных бетонов с учетом особенностей технологии их приготовления. Это позволяет дать на первом этапе сравнительные данные по отношению к аналогичным известным материалам (таким, как цементный бетон и полимербетон) логичным свойствам традиционных известных материалов (таких, как цемент и др.).

Прочность. Структура полимерсерного бетона неоднородна по своим свойствам. Крупный заполнитель, растворимая часть, мастичная часть отличаются друг от друга способностью воспринимать нагрузку. Особенно это различие проявляется при испытании высокопрочных заполнителей из графита или других пород, прочность которых в десятки раз превышает прочность растворной части. В ряде случаев прочность полимерсерного бетона может наблюдаться обратная картина, когда растворная часть по прочности превосходит прочность заполнителя.

Средняя прочность полимерсерного бетона не дает полной оценки его качества. По результатам испытаний партий образцов и отдельных партий наблюдаются отклонения от средней величины, причиной которых являются колебания свойств исходных материалов, отклонения в размерах образцов и изменения других факторов. Прочность серных бетонов зависит от многих факторов, в т.ч. от расхода связующего – серы (табл. 5.2).

Таблица 5.1

Прочность серного бетона

при различном содержании серы в составе

| Прочность при сжатии | Содержание серы в бетоне, % | | |
|----------------------|-----------------------------|------|------|
| | 10 | 12 | 15 |
| Кубиковая R_k | 61 | 59 | 51,5 |
| Призмная R_n | 58 | 56 | 51 |
| Отношение R_n/R_k | 0,95 | 0,95 | 0,99 |

Таблица 5.2

Усредненные показатели физико-механических свойств серных бетонов

| Показатели | Бетоны на сере | | Бетоны на СС на плотных заполнителях |
|---|----------------------------|-----------------------------|--|
| | на плотных заполнителях | на пористых заполнителях | |
| Средняя плотность, кг/м ³ | 2300...2500 | 1600...2000 | 2600 |
| Кратковременная прочность, МПа, при сжатии: | | | |
| кубиковая | 40...60 | 30...50 | 45...52 |
| призменная | 40...50 | 30...40 | 40...50 |
| при растяжении | 3...5 | 3,5...3 | 4,5...4 |
| при изгибе | 10...12 | 6,8...8,2 | 8...10 |
| Модуль упругости при сжатии, МПа | $(4...5) \cdot 10^4$ | $(2...2,5) \cdot 10^4$ | $(3,8...4,3) \cdot 10^4$ |
| Коэффициент Пуассона | 0,2 | 0,31...0,24 | 0,19...0,21 |
| КТР ($\times 10^6$), °С ⁻¹ | 9...10 | 7...9 | 12...14 |
| Линейная усадка, % | 0,02...0,04 | - | 0,02...0,04 |
| Водопоглощение, % | 0,9...1,5 | 0,7...1,1 | 0,9...1,10 |
| Деформация набухания, % | 0,1...0,2 | - | 0,1...0,2 |
| Морозостойкость, цикл | 300 | 25 | 300 |
| Истираемость, г/см ² | 0,44 | 0,3...0,35 | 0,4 |

Эксплуатационные качества бетонов определяются их прочностью и деформативностью, оптимальное сочетание которых изучается с помощью экспериментов, широко используемых на практике. К их числу относятся испытания бетонных образцов осевым сжатием кратковременной статической нагрузкой при ее ступенчатом приложении. Относительно низкие значения нагрузки вызывают упругое поведение бетона и мерой его деформативности в подобных условиях служит модуль упругости.

Характер упругого деформирования бетона обуславливается особенностями его структуры, состоящей из вяжущего и заполнителя [239, 240]. Результаты исследований установлено, что для тяжелых бетонов заполнителя на основе фосфорных шлаков (как, впрочем, и природные) обладают определенными свойствами до нагрузки, близкой к разрушающей [241, 242].

Повышение нагрузки приводит к необратимым явлениям разрушения за счет интенсивного образования и развития микротрещин, ориентированных вдоль действующей нагрузки. Величина напряжений, соответствующая началу интенсивного развития микротрещин ($\sigma = R_{\tau}^{\circ}$), определяет верхний предел стадии относительно упругой работы бетона при кратковременном действии нагрузки.

Исследование деформативности бетона осуществлялось на образцах-призмах с размерами сторон 10x10x40 см по алгоритму оценки конструктивных свойств материала (рис. 5.1). После центровки призмы, загрузку проводилась поэтапно по 2% от ожидаемой разрушающей нагрузки до 30% от этой же нагрузки при интервале между этапами 5 мин и определяли фактическую величину разрушающей нагрузки.

Процесс разрушения ШПСБ при осевом сжатии характеризуется:

- нижней границей области образования микротрещин, определяемой величиной напряжений, при которых начинается развитие микротрещин «отрыва»;
- верхней границей области образования микротрещин, определяемой величиной напряжений, при которых начинается процесс интенсивного развития микротрещин.

Рассмотрим основные этапы более подробно.

1. Испытания образцов проводились соответственно требованиям ГОСТ 24452-80, ГОСТ 24544-81, ГОСТ 24545-81.

2. В качестве объекта испытания использовались образцы-призмы с размерами сторон 10x10x40 см. Класс В-35 установлен на образцах-кубах с ребрами 10 см при испытаниях по ГОСТ 10180-78.

3. Определение упругих и полных деформаций ШПСБ проводилось во время испытания призм по ступенчатой методике, что позволяло отделить упругие деформации от пластических. Испытания проводились на прессе П-125 в условиях осевого сжатия. При этом статическая нагрузка прикладывалась ступенчато с величиной ступени $1/10 R_{\text{в}}$.

В пределах фиксированных уровней нагружение образцов осуществлялось со скоростью порядка 0,6...0,2 МПа/с. Время выдержки объектов испытания под нагрузкой на каждой ступени не превышало 3 мин.

Исходя из класса бетона ШПСБ-35, при $F = 100 \text{ см}^2$, разрушающая нагрузка $R_p = 24500 \text{ кгс}$ и с учетом, что 1 деление шкалы равно 125 кгс, были определены следующие ступени нагружения (в процентах от разрушающей нагрузки R_p):

1. 0
2. 490 кгс – 2% R_p , 3,92 деления шкалы
3. 2450 кгс – 10% R_p , 19,6 деления шкалы
4. 4900 кгс – 20% R_p , 39,2 деления шкалы
5. 7350 кгс – 30% R_p , 58,8 деления шкалы

Алгоритм оценки конструктивных свойств ШПСБ

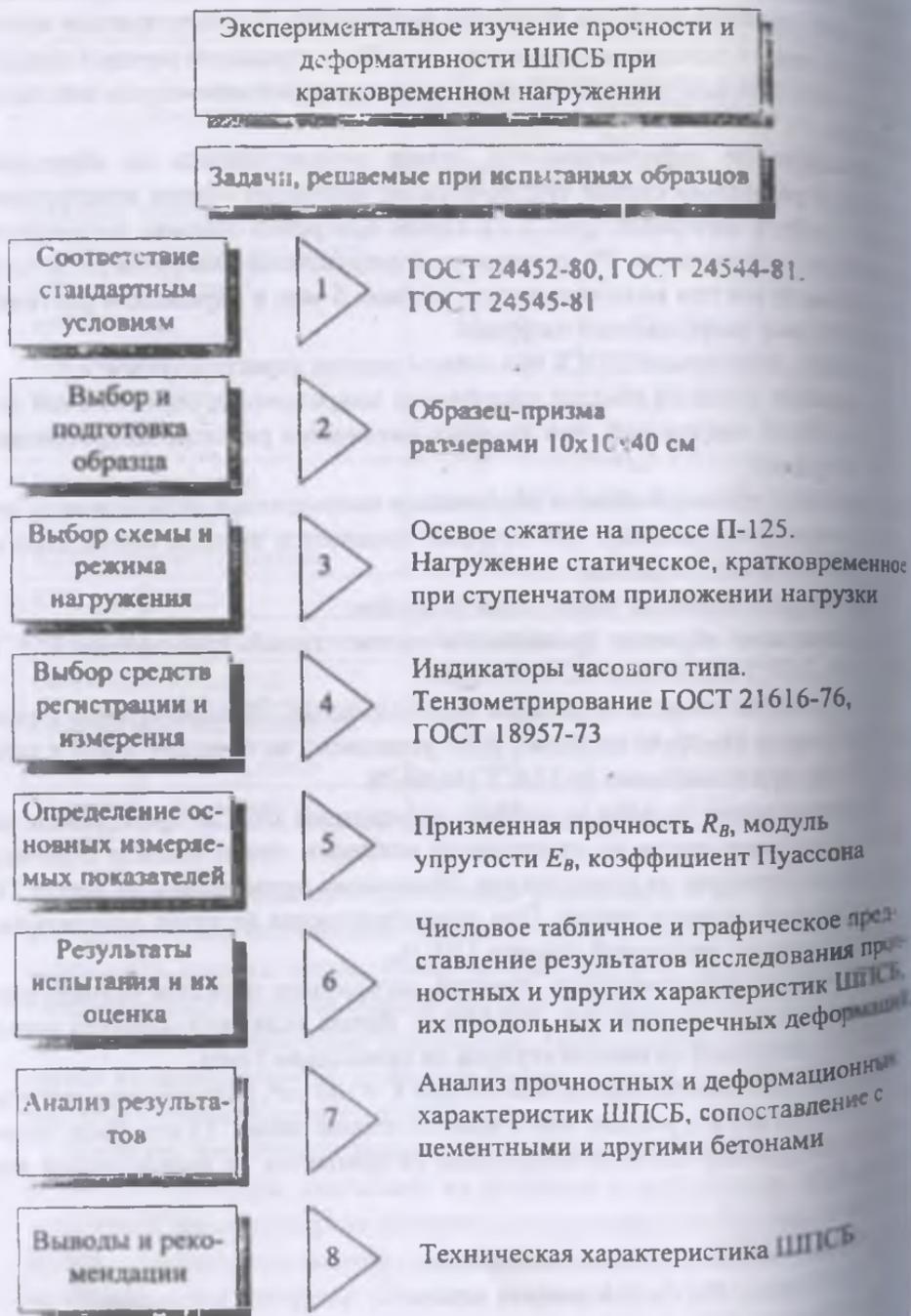


Рис. 5.1. Алгоритм оценки конструктивных свойств ШПСБ.

4. Для измерения деформаций использовались индикаторы часового типа в совокупности с тензодатчиками сопротивления, которые наклеивались по сторонам образца. Образцы центрировались между плитами пресса в геометрическому центру. Проверку центрирования осуществляли нагрузкой $0,1 R_{bt}$. Тензометрирование образцов проводилось согласно ГОСТ 21616-18957-73. Погрешность измерения не превышала 10%.

5. В процессе кратковременных испытаний определялись: призмная прочность (R_{bt}), модуль упругости (E_b), предельные продольные деформации ($\epsilon_{пол}$), коэффициент Пуассона (μ). Измерения продольных и поперечных деформаций производились вплоть до разрушения образцов.

Модуль упругости определялся в интервале нагрузок $0,1 \dots 0,3 R_{bt}$, а коэффициент Пуассона на уровне нагрузки $0,3 R_{bt}$.

Показатели, используемые для оценки прочностных и деформативных свойств образцов из ШПСБ определяли по формулам, приведенным в табл. 5.3.

6. Значения призмной прочности для серии образцов вычисляли по формуле: $R_{bt} = P/F$.

Показания тензодатчиков в момент нагружения образцов и после выдерживания их под нагрузкой в течение 3 мин сведены в табл. 5.4.

Мерой деформативности был выбран модуль упругости, величина которого выше, чем у полимерсерного бетона. При этом продольные и поперечные деформации изменялись линейно до уровня порядка $0,33 R_{bt}$.

Основные прочностные и деформативные свойства ШПСБ определены с помощью математических преобразований путем подстановки в формулы показателей исследуемых значений и приведены в табл. 5.5.

Выдержка образцов под расчетной нагрузкой в течение 5 мин не выявила релаксации напряжений.

Высокая деформативность ШПСБ обуславливается прочностью конгломерата и сцепления мастики с зернами фосфорно-шлакового заполнителя.

Ползучесть. Прочность хотя и является одним из основных показателей материала, но все же не определяет полностью надежность его работы под нагрузкой в образце или конструкции. Говоря о ползучести материала, понимают его способность деформироваться в напряженном состоянии от постоянно действующей длительной нагрузки.

Деформация ползучести наиболее ярко проявляется на первом этапе загрузки. Со временем, если уровень напряжений не превышает определенного предела, деформации уменьшаются или, как говорят, «затухают». Ползучесть имеет незатухающий характер, что со временем приводит к разрушению материала. Ползучесть принято оценивать величиной деформации, приходящейся на единицу напряжения. Эта величина называется мерой ползучести.

Таблица 5.3

Показатели прочности и деформативных свойств ШПСБ

| № | Показатели | Обозначения | Расчетные формулы и пояснения |
|---|---|------------------------------------|--|
| 1 | Призменная прочность | R_{bt} | $R_{bt} = P_p/F$, МПа (1) где: P_p – разрушающая нагрузка; F – среднее значение площади поперечного сечения образца |
| 2 | Модуль упругости | E_b | $E_b = \sigma_1/\epsilon_{1y}$, МПа (2), где σ_1 – приращение напряжения от условного нуля до уровня внешней нагрузки, равной 30% от разрушающей; P_1 – приращение внешней нагрузки; ϵ_{1y} – упруго-мгновенная относительная продольная деформация образца в начале каждой ступени нагрузки при $P_1 = 0,3 P_p$ |
| 3 | Коэффициент поперечной нагрузки | ν | $\nu = \epsilon_{2y}/\epsilon_{1y}$, (3) где ϵ_{2y} – упруго-мгновенная относительная поперечная деформация образца в начале каждой ступени нагрузки при $P_1 = 0,3 P_p$ |
| 4 | Упруго-мгновенные относительные деформации: - продольная - поперечная | ϵ_{1y} ϵ_{2y} | $\epsilon_{1y} = \epsilon_1 - \sum \epsilon_{1n}$; (4) $\epsilon_{2y} = \epsilon_2 - \sum \epsilon_{2n}$; (5) где ϵ_1 и ϵ_2 – полные относительные продольные и поперечные деформации образца при уровне нагрузки $P_1 = 0,3 P_p$, замеренные в конце ступени ее приращения; $\sum \epsilon_{1n}$ и $\sum \epsilon_{2n}$ – относительные продольные и поперечные деформации, быстропротекающей ползучести |
| 5 | Относительные деформации | ϵ_1 ϵ_2 | $\epsilon_1 = \Delta l_1/l_1$; (6) $\epsilon_2 = \Delta l_2/l_2$; (7) где l_1 – фиксируемая база измерения, равная 190 мм; Δl_1 и Δl_2 – абсолютные приращения продольной и поперечной деформации |

Таблица 5.4

Показатели кратковременных испытаний

| № ступени | $P_p, \%$ | Нагрузка $P, \text{ кгс}$ | Показания датчиков | | | | | | | | |
|-----------|-----------|---------------------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | | до выдерживания нагрузки | | | | после выдерживания 3 мин нагрузки | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 1 | 0% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 2% | 490 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 10% | 2450 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| 4 | 20% | 4900 | 2,1 | 2 | 2 | 2 | 2,2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 5 | 30% | 7350 | 3,8 | 3,2 | 4,4 | 4,1 | 3,8 | 3,2 | 4,4 | 4,1 | 4,1 |

Таблица 5.5

Основные прочностные и деформативные свойства ШПСБ

| Показатели | Величина |
|----------------------------------|--------------------------|
| Предел прочности при сжатии, МПа | 40...50 |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 14...17 |
| Модуль упругости при сжатии, МПа | $(3,8...5,1) \cdot 10^4$ |
| Коэффициент Пуассона | 0,20...0,26 |

Исследования ползучести образцов с различным содержанием серы показали, что с увеличением содержания серы в образцах ползучесть значительно возрастает (рис. 5.2). Образцы, содержащие 10% серы в своем составе, имели почти в 4 раза меньшее значение меры ползучести, чем образцы с содержанием серы в своем составе 15%. Образцы с содержанием серы 12% имели ползучесть, значение которой занимало среднее положение. Примерно к 60 суткам деформации образцов с содержанием серы 10% практически стабилизировались. У образцов с содержанием серы 12% стабилизация деформации наблюдалась примерно к 120 суткам, т.е. как и у составов на отходах мера ползучести у этих образцов равнялась $(1,0...1,1) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{кг}$. Составы с содержанием серы 15%, имеющие значительно, примерно в 4 раза, меры ползучести, к 180 дням еще продолжали деформироваться.

Таким образом, ползучесть серных бетонов во многом зависит от содержания серы, т.е. состава и количества мастичной части серного бетона. Как и в цементных бетонах, с увеличением содержания связующего ползучесть возрастает.

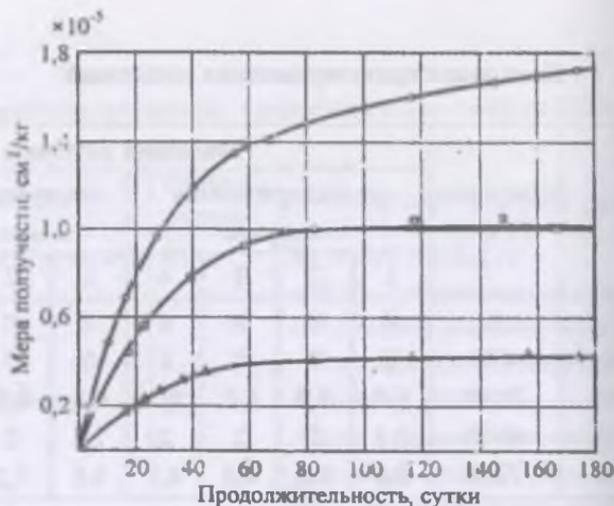


Рис. 5.2. Ползучесть серного бетона с различным содержанием серы в его составе

Ползучесть образцов с содержанием серы 12%, но с добавкой ХП-1100 при уровне нагружения $0,4R_{пр}$ носит затухающий характер. Мера ползучести у образцов составляет $(1,0 \dots 1,2) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{кг}$. Увеличение уровня нагружения до $0,57$; $0,8$ и $0,9R_{пр}$ привели к увеличению деформаций, которые имели незатухающий характер.

Для оценки длительной прочности серных бетонов была испытана серия образцов из составов с содержанием серы 12% при различных уровнях нагружения (рис. 5.3). Из приведенных результатов видно, что при увеличении уровня нагружения с $0,3$ до $0,5R_{пр}$ значительно, практически в 2 раза возросла мера ползучести. Деформации образцов носили затухающий характер. Увеличение уровня нагружения до $0,8R_{пр}$ вызвало значительное возрастание деформаций. При уровне нагружения $0,90R_{пр}$ образцы разрушались на 78 сутки, а при уровне $0,94R_{пр}$ – через 66 дней.

Таким образом, серные бетоны обладают затухающей ползучестью при уровне нагружения до $0,5R_{пр}$. Меры ползучести у образцов всех составов значительно меньше, чем у цементных бетонов.

Температурно-усадочные деформации. Процесс твердения полимерных композиций сопровождается изменением их объема. Эти явления связаны с температурными деформациями, которые протекают в серном бетоне в процессе охлаждения и в процессе структурных изменений при переходе серы из жидкого в твердое состояние.

Усадкой бетона принято считать процесс проявления и развития свободных объемных деформаций при отсутствии внешнего силового воздействия.

Полимерсерные образцы после формования в процессе охлаждения и перехода серы из жидкого состояния в твердое претерпевают деформации, суммарная величина которых складывается из температурных деформаций (E₁) и деформаций, сопровождающихся переходом серы из одного состояния в другое и уменьшением ее объема (E₁).

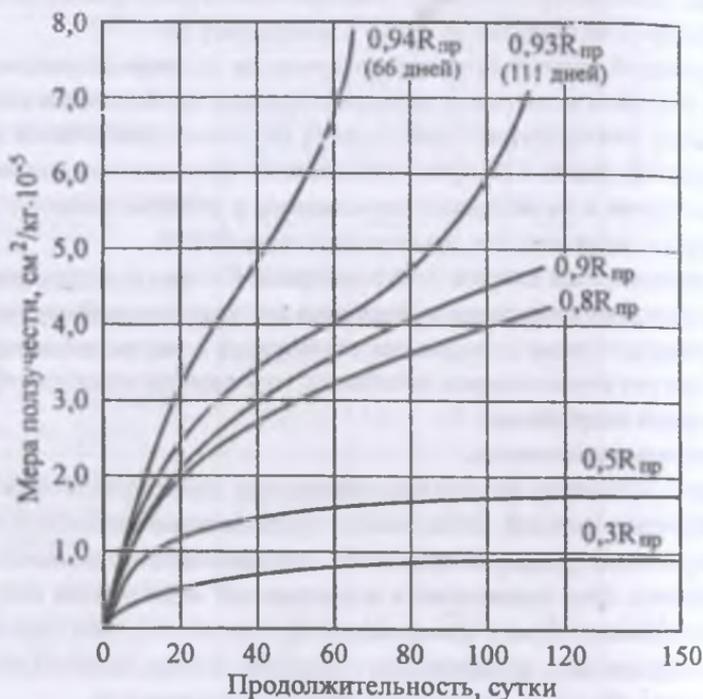


Рис. 5.3. Ползучесть серого бетона (S – 12%, R_{np} = 56 МПа) при различных уровнях нагружения

Усадка серы при охлаждении значительна, так, экспериментальные исследования усадки расплава серы в процессе охлаждения показали, что в зависимости от начальной температуры расплава, равной в экспериментах 130, 140 и 160°С, максимальные значения деформаций усадки после 30ч охлаждения соответственно составили 20×10^{-3} ; $24,5 \times 10^{-3}$ и 30×10^{-3} мм/мм.

Эти деформации определялись на призме с уширенным торцом. Суммарные абсолютные деформации замеряли с помощью трубки Бринелля с ценой деления 0,05мм. Деформации, замеренные по такой методике, представляют сумму деформаций от температурных изменений и структурных деформаций при переходе серы из жидкого состояния в твердое.

Таблица 5.6

| Компоненты бетона | Состав бетона С:Н:П:Щ | % серы | Прочность, МПа | | | $\frac{R}{R_{end}}$ | K |
|---|--------------------------|--------|----------------|-----------|-----------|---------------------|------|
| | | | R | R_{brb} | R_{end} | | |
| Сера техническая, мука кварцевая, кварцевый песок, щебень гранитный | 1:2:2:1,1 | 16,4 | 48,8 | 9,9 | 3,3 | 4,9 | |
| | 1:2:2:1,8 | 14,3 | 52,8 | 11,2 | 3,8 | 4,7 | |
| | 1:2:2:2,5 | 13,3 | 56,3 | 12,3 | 4,4 | 4,6 | |
| | 1:2:2:3,0 | 12,5 | 51,7 | 12,5 | 4,8 | 4,1 | |
| То же, сера, модифицированная 5% ДЦПД | 1:2:2:3,0 | 12,5 | 65,8 | 21,2 | 10,6 | 3,4 | |
| Сера техническая, мука известняковая, известняковый щебень и песок | 1:2:2:1,8 | 14,3 | 53,2 | 11,3 | 4,8 | 4,7 | 0,42 |
| | 1:2:2:2,5 | 13,3 | 62,3 | 13,4 | 6,2 | 4,7 | 0,46 |
| | 1:1:2:2,0 | 16,7 | 51,3 | 10,3 | 4,3 | 5,0 | 0,42 |
| То же, сера, модифицированная 5% ДЦПД | 1:2:2:1,8 | 14,3 | 69,5 | 23,5 | 14,1 | 3,0 | 0,60 |
| Серная руда молотая, кварцевый песок, гранитный щебень | 1:1:2:2,0 | 16,7 | 53,4 | 9,2 | 3,7 | 5,8 | 0,40 |
| То же, сера, модифицированная в составе молотой руды 5% ДЦПД | 1:1:2:2,0 | 16,7 | 67,0 | 20,3 | 10,6 | 3,3 | 0,52 |

Вопрос выносливости серного бетона (усталостная прочность), так же, как и цементных, является малоизученным. Предел выносливости бетона служит прочностной характеристикой при действии многократно повторной нагрузки. Как и динамическая прочность, она является специфической характеристикой бетона, что определяет методические и теоретические трудности проведения экспериментов и анализе полученных результатов.

С целью стандартизации экспериментов за предел выносливости принято принимать прочность материала с 50%-ным уровнем надежности. При этом число циклов нагружения, изменяющегося по синусоидальному закону, составляет 2 млн. Показатели выносливости в значительной мере зависят от характеристики циклов испытаний (коэффициента асимметрии цикла) $\rho = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$ где σ_{min} , σ_{max} — соответственно минимальное и максимальное напряжения цикла.

Сравнительные значения максимальных деформаций, полученные на образцах, изготовленных из расплава с различной начальной температурой, установившись, что изменения деформации пропорциональны изменению температуры, т.е. при $\Delta t = 10^\circ\text{C}$ $\Delta \epsilon = 0,5 \cdot 10^{-3}$. Можно допустить, что разница в этих деформациях связана только с проявлением температурных деформаций, пропорциональных коэффициенту линейного температурного расширения (КЛТР), тогда КЛТР расплава в интервале $130 \dots 150^\circ\text{C}$ составляет $5 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$.

Застывший серный бетон практически не подвержен усадочным явлениям. Как показали испытания, размеры образцов, хранившихся в помещении в нормальных температурно-влажностных условиях, практически не изменились. Например, через 120 суток наблюдения показания индикаторов были незначительными и по величине сопоставимы с деформациями от колебаний температуры помещения, т.е. пропорциональны КЛТР.

При равномерном нагреве полимерсерные бетоны претерпевают свободные температурные деформации, величина которых характеризуется КЛТР.

Если температурные деформации ограничены в перемещениях или температурный нагрев неравномерен по объему, то в изделии неизбежно возникают температурные напряжения.

Усталостная прочность.

Наряду с высокими физико-механическими характеристиками и химической стойкостью серный бетон имеет существенные недостатки: высокую хрупкость, низкую ударную прочность, трещиностойкость, выносливость и термостойкость. Эти недостатки в значительной мере можно устранить при пластифицировании серы и армировании бетона дисперсным стекловолокном [243]. Преимуществом армированного серного бетона является возможность использования обычного нещелочестойкого стекловолокна.

Более детально изучение усталостной прочности неармированного и дисперсно-армированного рубленым стекловолокном серного бетона на основе технической и модифицированной серы были проведены авторами [244].

Объектом исследований являлись серные бетоны, составы и характеристика которых приведены в табл. 5.6. Исходными материалами для приготовления бетонов служили: связующими – техническая сера сорта 9920; сера, модифицированная 5% дициклопентадиена (ДЦПД); молотая серосодержащая известковая руда; наполнителями – молотая кварцевая и известковая мука, а также минеральная составляющая, входящая в состав серной руды; мелкими наполнителями – кварцевый и известняковый пески; крупными наполнителями – гранитный и известняковый щебни фракции 5...10 мм. Для армирования применялось стекловолокно марки Ж-04 алюмоборосиликатного состава в виде отрезков длиной 10, 30 и 50 мм, полученных в результате расклевки ровинга. Образцы размером 4x4x16 см изготавливали по технологии, приведенной в [245, 246].

Анализ результатов испытания неармированного бетона на основе дигидрофосфорной серы позволяет сделать следующие выводы. Образцы, испытанные на растяжение при изгибе многократно повторной нагрузкой, наружили сравнительно низкую усталостную прочность. Если для цементных бетонов относительный предел выносливости при изгибе находится, по данным /247/, в интервале 0,45...0,70, то для серного бетона он не превышал 0,46. Это можно объяснить наличием в структуре последнего значительного количества локальных неоднородностей, которые интенсивно проявляются при многократном повторном нагружении, провоцируя зарождение микротрещин, их развитие и превращение в макротрещины, приводящие к разрушению бетона. Образование неоднородностей в структуре серного бетона вызвано процессами перекристаллизации серы и объемными термоусадочными деформациями, в то время как структура цементных бетонов способна к процессу «самозалечивания» микротрещин и микропор продуктами гидратации цементного камня.

Изменение относительных деформаций нижней грани образцов из серного бетона в процессе приложения нагрузки проявляется незначительно. Измерения показали, что эти деформации снижались до момента разрушения образцов не более чем на 10...15%, в то время как для тяжелого бетона изменение достигало 30...50%. Качественно изменение относительных деформаций характеризует степень разрыхления структуры материала.

Если процесс разрушения бетона при воздействии переменной нагрузки представить состоящим из двух стадий – стадии медленного зарождения и развития микродефектов и субмикротрещин и стадии их быстрого развития и объединения, то следует полагать, что для серных бетонов вторая стадия процесса разрушения протекает намного быстрее, чем для цементных. Следовательно, разрыхление структуры в серном бетоне не успевает проявиться в виде относительных деформаций при постоянной внешней нагрузке.

Уменьшение относительного содержания серы в бетоне (увеличение количества заполнителя) несколько повысило предел выносливости, что подтверждает отрицательную роль концентраторов напряжений в сере при перекристаллизации. С другой стороны, усталостная прочность серного бетона максимальна при оптимальном содержании серной мастики. При достаточном ее количестве не все пустоты заполняются, а поверхность заполнителей не полностью обволакивается серной пленкой. При избыточном количестве возможно развитие опасных температурных деформаций, ускоряющих развитие деструктивных процессов.

Замена кварцевых компонентов бетона известняковыми привела к повышению относительного предела выносливости с 0,33...0,38 до 0,42...0,46. Это можно объяснить формированием в этом случае более однородной

Испытание образцов на выносливость проводилось на специально сконструированной установке вибрационного действия. Знакопеременные усилия создавались четырьмя эксцентриками на двух валах, вращающимися синхронно в противоположных направлениях. Статическую нагрузку обеспечивали пригрузы в виде стальных блинов в 1/3 пролета.

Среднее напряжение на нижней грани создавалось массой пригруза вибраторов P_{ST} и составляло $\sigma_m = \frac{P}{6W} = 0,1875P$. Максимальное напряжение σ_{max}

составлялось из напряжений от статической нагрузки P_{ST} и переменной P_d : $\sigma_{max} = 0,1875(P_{ST} + P_d)$, где $P_d = 4\omega^2 me$ — переменная нагрузка, создаваемая дебалансами. Здесь m — масса дебалансов; $\omega = 2\pi\nu$ — частота вращения дебалансов; e — эксцентриситет.

Минимальное напряжение на нижней грани образца составляло: $\sigma_{min} = 0,1875(P_{ST} - P_d)$. Тогда характеристика цикла напряжений принимает

вид: $\rho = \frac{P_{ST} - P_d}{P_{ST} + P_d}$. При характеристике цикла $\rho = 0,5$ зависимость, позволяющая

по статической нагрузке определить амплитуду переменной нагрузки, имеет вид $P_{ST} = 3P_d$.

При исследовании использовался относительный предел усталостной прочности, представляющий собой отношение максимального напряжения в цикле к пределу статической прочности бетона. Образцы испытывались на растяжение при изгибе при частоте 50 Гц, характеристике цикла напряжений 0,5 и числе повторения нагрузки $2 \cdot 10^6$ циклов.

Методика определения предела усталостной прочности с целью уменьшения числа образцов была принята следующей. Образец нагружали относительным уровнем нагрузки, который заведомо был ниже коэффициента выносливости K_{end} , равного 0,25, и испытывали при $1 \cdot 10^5$ циклах. После этого, если образец не разрушался, относительный уровень нагрузки повышали на 0,05 и снова прикладывали $1 \cdot 10^5$ циклов и т.д. Если образец разрушался, то следующий нагружали предыдущим уровнем нагрузки и испытывали до $1 \cdot 10^6$ циклов. Если после этого образец не разрушался, нагрузку повышали на 0,02 и вновь прикладывали $1 \cdot 10^6$ циклов. В дальнейшем шаг увеличения нагрузки не изменяли, но оставшиеся образцы испытывали полным базовым числом циклов. Такой подход позволил быстро определить ориентировочный уровень относительного предела выносливости, используя для этого 2...3 образца. В дальнейших испытаниях оставалось только его уточнить.

Первый этап исследований предусматривал испытания образцов из неармированного бетона на основе технической серы и различных минеральных компонентов (табл. 5.6).

областей в структуре бетона и соответственно к повышению предела выносливости.

Таким образом, модифицирование серы повышает пластические свойства серного бетона, которые замедляют процесс усталостного разрушения при высоких уровнях напряжений. Однако в то же время известно, что физический предел усталости в конечном счете определяется упругими свойствами бетона, поэтому при нагружениях, близких к этому пределу, выносливость бетонов с менее выраженным характером пластичности [247]. Это особенно характерно для модифицированных серных бетонов, что и объясняет их высокую выносливость, вполне сопоставимую с выносливостью обычных бетонов наиболее оптимальных составов.

Вторым этапом являлось исследование выносливости дисперсно армированного серного бетона (табл. 5.7).

Таблица 5.7

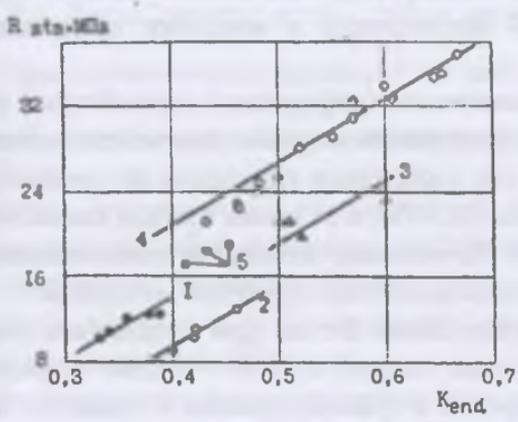
| Длина волокна, мм | $\mu, \%$ | Немодифицированная сера | | | Модифицированная сера | | | $\frac{K_{end}}{R_{end}}$ |
|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|-----------------------|-----------|-------------|---------------------------|
| | | R_{btb} | K_{end} | R_{end} | R_{btb} | K_{end} | R''_{end} | |
| 0 | 0 | 12,5 | 0,38 | 4,75 | 21,2 | 0,50 | 10,60 | 2,23 |
| 10 | 0,5 | 16,8 | 0,41 | 6,89 | 27,8 | 0,52 | 14,46 | 2,10 |
| 10 | 1,0 | 18,2 | 0,43 | 7,83 | 31,0 | 0,57 | 17,67 | 2,26 |
| 10 | 1,8 | 19,3 | 0,45 | 8,69 | 33,9 | 0,60 | 20,34 | 2,34 |
| 30 | 0,5 | 21,0 | 0,43 | 9,03 | 30,6 | 0,55 | 16,83 | 1,86 |
| 30 | 1,0 | 23,2 | 0,46 | 10,67 | 32,7 | 0,61 | 19,95 | 1,87 |
| 30 | 1,8 | 25,0 | 0,48 | 12,0 | 35,4 | 0,65 | 23,01 | 1,92 |
| 50 | 0,5 | 22,5 | 0,46 | 10,35 | 33,2 | 0,57 | 18,92 | 1,83 |
| 50 | 1,0 | 24,3 | 0,48 | 11,66 | 35,0 | 0,65 | 22,75 | 1,86 |
| 50 | 1,8 | 25,6 | 0,50 | 12,80 | 37,1 | 0,67 | 24,86 | 1,94 |

Анализ результатов испытаний немодифицированной и модифицированной бетонной матрицы на выносливость показал, что модифицирование серы повысило в 2,2 раза абсолютный предел выносливости и в 1,3 раза коэффициент выносливости, что подтвердило выводы, сделанные выше.

Дисперсное армирование матриц стекловолокном оказало значительное влияние на прочность и выносливость серного бетона. Характер поведения образцов при многократно повторном нагружении подтвердил гипотезу о двух стадиях (фазах) работы композиционных материалов в процессе

структуры, поскольку контактная зона серы с известковыми гидрофобными и пористыми наполнителями и заполнителями более плотная и прочная, чем кварцевыми гидрофильными. Кроме того, физико-механические свойства серы с известняков (плотность, прочность, модуль деформации) более сопоставимы с аналогичными свойствами серной мастики, чем характеристики гранитного щебня. Поэтому при повторных нагружениях структурные связи быстрее разрушаются в бетонах на гранитном щебне, так как в таком бетоне концентрации напряжений в контактных зонах выше.

Общим для серных бетонов на различных минеральных компонентах является то, что их усталостную прочность можно характеризовать показателем R_{st} . С его снижением величина относительного предела выносливости уменьшается (рис. 5.4).



1 – серный бетон: сера техническая, наполнитель кварцевый, заполнитель – кварцевый песок и гранитный щебень; 2 – то же, сера техническая, наполнитель известняковый, заполнители – известняковый песок и щебень; 3 – серный бетон: сера модифицированная 5% ДЦПД; 4 – серный стеклофибробетон, длина волокон 30 и 50 мм; 5 – то же, длина волокон 10 мм

Рис. 5.4. Зависимость коэффициента выносливости серного бетона от прочности на растяжение при изгибе

Коэффициент выносливости модифицированного серного бетона оказался на 20-30% выше немодифицированного. Это объясняется тем, что результатом модифицирования серы является снижение модуля упругости и повышение предела прочности на растяжение при изгибе. Это приводит к снижению внутренних напряжений и уменьшению количества перенапряженных микро-

тенсивный рост, чем в интервале 20...50 мм. Это объясняется равновесием двух процессов, вызванных наличием фибр в матрице. Первый состоит в том, что фибра, имея сравнительно большой условный диаметр пучка, локально и малую его длину, является концентратором напряжений и местом появления микротрещин в матрице. Из-за малой длины фибры не могут эффективно затормаживаться процессы микротрещинообразования. Следовательно, роль второго состоит в том, что увеличение длины фибр повышает их армирующую способность и приводит к более интенсивному увеличению коэффициента выносливости бетона.

Таким образом, фибры в бетонной матрице играют двойную роль: с одной стороны, являются концентраторами напряжений, с другой, — замедляют и тормозят развитие микротрещин при многократно повторном нагружении материала. При длине фибр меньше критической преобладает первый эффект, при длине больше критической — второй.

Дисперсное армирование модифицированной матрицы, как и следовало ожидать, значительно повысило коэффициент выносливости и абсолютный предел усталостной прочности по сравнению с немодифицированной. Увеличение коэффициента выносливости составляло 26...34%, а абсолютного предела усталостной прочности в 1,83...2,34 раза. Это объясняется не только повышением доли пластических деформаций бетона, но и адгезионных связей пластифицированной серы со стекловолокном.

Таким образом, исследования показали, что на выносливость серного бетона при действии многократно повторных нагрузок наибольшее влияние оказывает микроструктура серной мастики, модифицированное состояние серы и свойства контактного слоя серной пленки с поверхностью зерен минеральных наполнителей. Меньшее влияние оказывает макроструктура бетона.

Усталостная прочность серного бетона максимальна при оптимальном содержании серной мастики. Наиболее выносливый — бетон, приготовленный на карбонатных материалах и модифицированной сере.

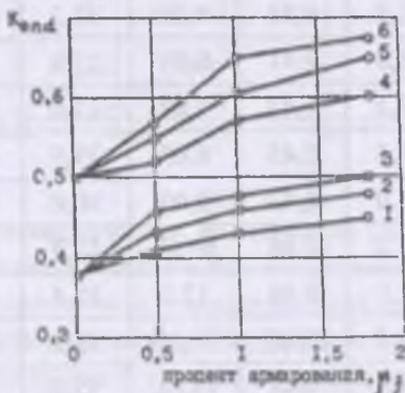
Дисперсное армирование матриц обычным стекловолокном с длиной фибр 20 мм и более значительно повышает усталостную прочность серного бетона.

Проведенные исследования позволяют более обоснованно назначать коэффициент усталостной прочности бетона при установлении расчетного сопротивления бетона при расчете конструкций на выносливость.

Морозостойкость. Стойкость серного бетона к попеременному замораживанию-оттаиванию определяли на образцах с предварительным замачиванием. В данном случае наблюдался общий эффект изменения прочности серного бетона от совместного действия воды и мороза. Резкое снижение прочности серного бетона наблюдались уже в начале испытаний после первых

накопления повреждений /248/. Согласно этой гипотезе, первая стадия характеризуется замедленным процессом зарождения и накопления микродефектов. На второй происходит их лавинообразное развитие, объединение и перерастание нескольких микротрещин в одну магистральную в конечном счете, разрушение. Продолжительность второй стадии зависит от процента армирования, длины отрезков волокон, армирующих матрицу, характеристики и числа циклов нагрузки, которые выдержал образец. Для серного бетона эта фаза значительно короче, чем для серного стеклофибробетона, поскольку в последнем фибры замедляют скорость роста микротрещин и тем самым удлиняют вторую стадию работы материала.

Разрушение стеклофибробетона, по сравнению с матрицей, имело качественно отличный характер. Образцы первого разрушились пластично, второе — хрупко, почти мгновенно. Волокна при длине 10 мм выдергивались из матрицы, при длине 30 мм как выдергивались, так и рвались, при длине 50 мм — рвались. Модифицирование серы еще больше увеличило пластичность разрушения образцов. Зависимость относительного предела выносливости стеклофибробетона от процента армирования и длины волокон показана на рис. 5.5.



1, 3 — немодифицированная сера, длина волокон соответственно 10, 30 и 50 мм;
 2, 4, 5, 6 — то же, сера модифицированная 5% ДЦПД

Рис. 5.5. Зависимость коэффициента выносливости серного стеклофибробетона от длины волокон и процентного объемного армирования

Из графика видно, что коэффициент выносливости с увеличением процента армирования и длины волокон в рассматриваемых пределах растет линейно. Причем в диапазоне изменения длины 10...20 мм наблюдается менее ин-

Теоретические основы морозостойкости бетона и механизм его разрушения под действием попеременного замораживания и оттаивания рассматривались в многочисленных работах [249-251]. Хотя еще отсутствует общепризнанная теория этого воздействия, однако существующие взгляды в той или иной мере связывают разрушение бетона с напряжениями, вызванными изменением температуры.

Испытания образцов ШПСБ на морозостойкость проводились на оборудовании технологического участка опытно-экспериментального предприятия института «НИИСтромпроект» г. Алматы (табл. 5.9).

Испытанию подвергались образцы-кубы размерами граней 10 см в количестве 18 штук. Основные образцы, предназначенные для попеременного замораживания и оттаивания, перед началом испытаний насыщались в течение четырех суток водой при температуре 15...20°C (слой воды над образцами >2 см).

Цикл испытания состоял из замораживания кубов при -15...-20°C в камере и оттаивания их в ванне при +15...+20°C в течение 4 ч. Для обеспечения свободного доступа воздуха со всех сторон, образцы располагались друг от друга на расстоянии 2 см.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о преимуществе морозостойкости ШПСБ по сравнению с полимерсерным бетоном на природных и традиционно применяемых заполнителях, т.к. при испытании после выдерживания 400 циклов попеременного замораживания и оттаивания образцы имели значения потерь в массе и прочности, соответствующие нормативным требованиям ГОСТа 10060-87 «Бетоны. Методы контроля морозостойкости».

Повышение морозостойкости ШПСБ объясняется высокими показателями плотного электротермофосфорного шлака, обуславливающиеся его полимерным составом, характером пор и особенностью сцепления фосфорного шлака с серным связующим.

Истираемость. Существующая номенклатура изделий из полимерсерных бетонов в СНГ основывается на применении их в мелкоштучных изделиях в виде плит для облицовки тротуаров, площадей, полов химических и сельскохозяйственных зданий, благодаря их высокой износостойкости.

Истираемость ШПСБ определялась по среднеарифметическому значению истираемости трех образцов-кубов с размерами ребер 7,07 см соответственно ГОСТ 13087-81, результаты представлены в табл. 5.10.

... (рис. 5.6). В дальнейшем до 500 циклов прочность снижается очень значительно. Характер изменения прочности при испытании на морозостойкость такой же, как и во всех предыдущих испытаниях.

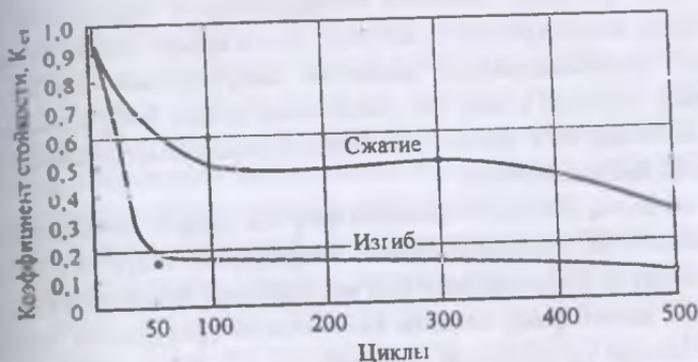


Рис. 5.6. Изменение прочности серого бетона при замораживании-оттаивании

По данным табл. 5.8, прочность серого бетона после 30 суток выдерживания в воде при изгибе составила 3,3 МПа, при сжатии — 32,3 МПа. До 300 циклов испытаний $K_{ст}$ при сжатии сохраняется на уровне 0,5, а затем после 500 циклов снижается до 0,3. После 100 циклов испытаний образцы потемнели, углы сохранились острыми, шелушения не наблюдалось; то же и после 300 циклов. После 500 циклов на образцах углы осыпались, заполнитель легко отслаивался от вяжущего, что и сопровождалось дальнейшим снижением прочности бетона.

Таблица 5.8

Значения коэффициентов прочности серых бетонов при воздействии мороза

| Коэффициент стойкости $K_{ст}$ | Циклы | | | |
|-----------------------------------|-------|-----|------|------|
| | 50 | 100 | 300 | 500 |
| При изгибе | 0,5 | 0,5 | 0,46 | 0,3 |
| При сжатии | 0,95 | 1,0 | 0,95 | 0,63 |

Как видно из табл. 5.8, прочность при сжатии до 300 циклов практически не меняется и только после 500 циклов снижается до 0,6. Прочность при изгибе также снижается в меньшей степени, $K_{ст}=0,6$, а после 500 циклов снижается до 0,3.

Таблица 5.10

Показатели истираемости ШПСБ

| № образца | Масса груза, кг | Масса образца, г при испытаниях | | Истираемость, г/см ² | |
|-----------|-----------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------------------|
| | | до | после | образцов | среднее значение |
| 1 | 30 | 875 | 860 | 0,308 | 0,320 |
| 2 | 30 | 893 | 877 | 0,327 | |
| 3 | 30 | 882 | 866 | 0,326 | |

Потери в массе при испытании определяли по формуле согласно ГОСТ 6787-80:

$$F = m_1 - m_2 / S, \quad (3.1)$$

где F – истираемость, г/см²;

m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 – то же, образца после испытания, г;

S – площадь истирания образца, см.

Как видно из табл. 5.10, низкая истираемость ШПСБ по сравнению с полимерсерным бетоном предопределяет эффективное его использование в дорожных и конструкциях, подвергающихся в процессе эксплуатации истиранию.

Атмосферостойкость. Для изучения изменения свойств серного бетона в атмосферных условиях образцы были выставлены на испытательных площадках НИИЖБа. Период испытаний – с мая 1987 г. по июнь 1988 г. Как представлено на рис. 5.7, изменение прочности серного бетона в атмосферных условиях имеет такой же характер, как и в условиях воздействия жидких агрессивных сред. Уже после 1 месяца выдерживания прочность резко снижается на 60%. Дальнейшее выдерживание в атмосферных условиях в осенний, зимний и весенний периоды не изменило прочности на изгиб, а прочность на сжатие возросла до уровня 0,6...0,7 от исходной. Видимых внешних изменений на образцах не обнаружено.

Выдерживание в течение года образцов серного бетона в помещении показало, что при этом прочность серного бетона не изменяется.

Аналогичные результаты были получены при испытании образцов в условиях климатических воздействий Средней Азии (г. Ашхабад) и Крайнего Севера (г. Норильск).

Таблица 5.9

Результаты испытаний полимершлакобетона на морозостойкость по ГОСТ 10060-80 «Бетоны. Методы контроля морозостойкости»

| № | Наименование изделий | Сроки испытаний | | Морозостойкость, циклы (в водонасыщенном состоянии) | | | | | | |
|---|---|-----------------|-------------|--|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-----------|------------------------------------|
| | | начало | конец | Масса образца, г | | Прочность (R_b), МПа | | Потери при испытаниях, % | | Фактическая морозостойкость, циклы |
| | | | | испытания | | испытания | | в массе | прочности | |
| | | | | до | после | до | после | | | |
| 1 | Кубы размером ребер 10 см из полимершлакобетона | 21.04. 1987 | 16.08. 1988 | 2415 | 2415 | 400 | 410 | отсутствуют | 300 | |
| 2 | | | | 2430 | 2430 | 409 | 416 | | 300 | |
| 3 | | | | 2450 | 2450 | 391 | 403 | | 300 | |
| 1 | Кубы размером ребер 10 см из полимершлакобетона | 21.04. 1987 | 24.01. 1989 | 2465 | 2465 | 394 | 407 | отсутствуют | 400 | |
| 2 | | | | 2410 | 2410 | 397 | 413 | | 400 | |
| 3 | | | | 2460 | 2460 | 374 | 381 | | 400 | |

Как показали испытания, образцы всех партий интенсивно набирали воду в первое время и примерно через 30...40 суток процесс водопоглощения практически прекращался.

Наибольшее водопоглощение имели составы с содержанием серы 10%. Увеличение серы в составах до 12 и 15% привело к снижению водопоглощения примерно на 20%. Составы, содержащие 12% серы и добавку ХП-1100 имели такое же водопоглощение, что и состав с расходом серы 15%, но без добавки. Следует отметить, что все исследуемые составы имели низкое водопоглощение, которое было в пределах 0,85...1% по массе (рис. 5.8).

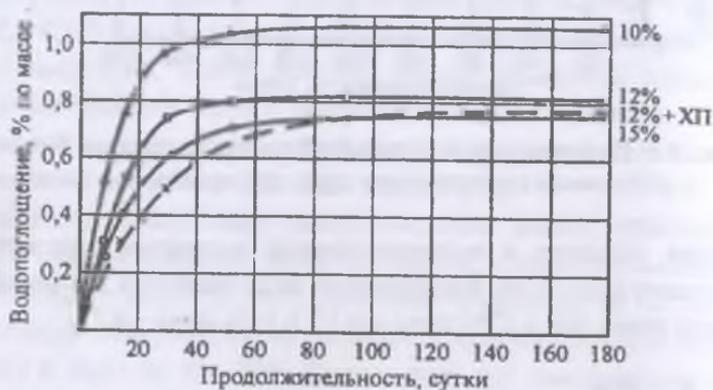


Рис. 5.8. Изменение массы образцов серных бетонов с различным содержанием серы в составе

Одновременно с процессом водопоглощения образцов наблюдали за деформациями их набухания. Была получена совершенно четкая зависимость деформаций набухания от содержания серы в композиции образцов. Наибольшая деформация набухания проявилась у составов, имеющих наименьшее количество серы (10%). Величина этих деформаций после 60 суток наблюдения составила $1,6 \times 10^{-3}$, с увеличением содержания серы до 12% деформации набухания уменьшились до $1 \dots 2 \times 10^{-3}$, а при содержании серы 15% составили $0,93 \times 10^{-3}$. Деформации набухания у образцов с 12% серы и добавкой ХП были такого же порядка, что и у составов с 15% серы, но без добавки.

Таким образом, деформации набухания серных бетонов в процессе их водопоглощения обратно пропорциональны содержанию в составах серы, т.е. с увеличением содержания серы деформации набухания снижаются. С введением в состав с 12% серы добавки ХП-1100 деформации набухания уменьшились (рис. 5.9).

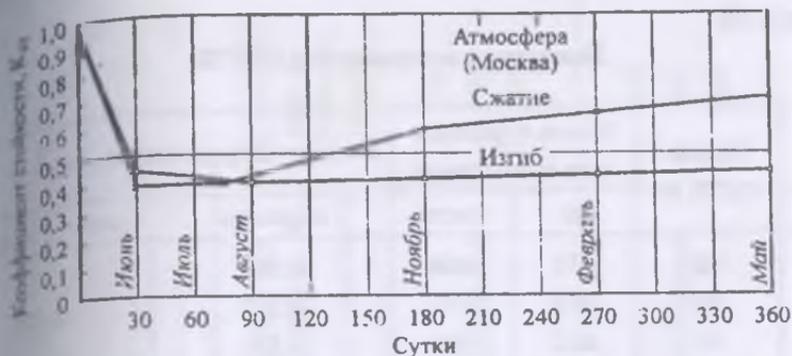


Рис. 5.7. Изменение прочности серого бетона в атмосферных условиях

Защитные свойства по отношению к стальной арматуре. Как известно, защитная способность бетона (на традиционных вяжущих) по отношению к стальной арматуре складывается из его пассивирующего и изолирующего действия. Пассивирующее действие обеспечивается в результате плотного и однородного контакта поверхности арматуры с цементным камнем, жидкая фаза которого имеет щелочность с рН ниже 12. Изолирующее действие, необходимое для длительного сохранения указанной щелочности у поверхности арматуры, достигается достаточной толщиной и плотностью защитного слоя бетона.

Серый бетон по своей химической природе не обладает пассивирующим действием по отношению к стальной арматуре, рН водной вытяжки из таких бетонов находится в пределах 7,5...7,8. Сохранность арматуры в них может обеспечиваться его плотностью и малой проницаемостью для жидкостей и газов.

Исследования коррозионного состояния арматуры в сером и полимерсером бетонах показали, что данные бетоны являются активными по отношению к арматуре и, несмотря на высокую плотность и водонепроницаемость, не могут обеспечить длительную и надежную защиту последней при наличии трещин в образце. Для обеспечения долговечности конструкций из таких бетонов необходима поверхностная защита арматуры цинксиликатным покрытием или цинксиликатным в сочетании с солидолом.

Водостойкость. При погружении в воду полимерсерые бетоны водонабухают, что вызывает изменение их объема. Эти изменения пропорциональны так называемому коэффициенту линейного набухания, который характеризует относительную деформацию образца, вызываемую изменениями относительной влажности (η , мм/мм/г/г).

Если процесс проникновения влаги протекает неравномерно по объему, то в образце неизбежно возникает градиент влажности, что вызывает появление напряжений в образце.

Вид наполнителя влияет на водостойкость серных мастичных составов. Для испытаний готовили образцы размерами 1x1x3 мм. Количество наполнителя подбирали в каждом конкретном случае, учитывая степень измельчения, объемную массу, характер поверхности и степень ее смачиваемости. Составы образуются таким образом, чтобы получить смеси равной удобоукладываемости. Составы традиционных наполнителей (кварцевой, андезитовой и диабазовой муки) имеют водопоглощение 1...1,5% и по мере выдерживания в воде снижают прочность. Наибольшее снижение прочности отмечается у составов с кварцевой мукой ($K_{ст}=0,59$). Составы с андезитовой мукой ($K_{ст}=0,67$) и с диабазовой мукой ($K_{ст}=0,76$) показали более высокую стойкость. Все образцы темнеют в процессе испытаний. Такое различие можно объяснить, очевидно, разницей в степени адгезионной связи с поверхностью тонкомолотого наполнителя. Кроме того, также тем, что в андезитовой и диабазовой муке имеется повышенное содержание активных составляющих CaO , MgO , Al_2O_3 .

Мастики с наполнителями (фосфогипс, гипс, цемент, известь) при выдерживании в воде не снижают своей прочности, а при использовании цемента даже увеличивают ($K_{ст}=1,0...1,4$). Анализируя химический состав этих наполнителей, можно отметить, что их отличает преимущественное содержание оксидов CaO и MgO до 35...70%. Кроме того, эти наполнители способны затвердевать при взаимодействии с водой с образованием твердого камнеподобного тела. Очевидно, этот процесс обуславливает то, что прочность мастичных составов с этими наполнителями, как и с золой-уносом, не только не снижается в воде, но даже возрастает. Высказанное предположение необходимо в дальнейшем проверить, используя методы петрографии и рентгеноструктурного анализа.

Использование мела в качестве наполнителя в серных мастиках представляется нежелательным, так как прочность составов снижается ($K_{ст}=0,6$), водопоглощение высокое – 4,7%, на образцах отмечается шелушение.

Коррозионная стойкость серных композиций определяется большим числом факторов: наличием модифицирующих добавок, примесями в виде оксидов железа и глин, природой наполнителя и характером его поверхности.

Образцы на граншлаке, золе-уносе и асбестовых отходах также чернеют при выдерживании в воде, что объясняется, видимо, значительным содержанием оксида железа в наполнителях – от 7,5 в асбесте до 62% в граншлаке. Наибольшее водопоглощение имеют составы на золе-уносе – 5%, наименьшее – на граншлаке – 1,1%. Составы с граншлаком снизили прочность на 50%, с асбестом – на 20%, с золой-уносом прочность практически не изменилась. Характер изменения прочности, как и в предыдущем случае, можно объяснить наличием активных составляющих CaO , MgO и Al_2O_3 в золе-уносе.

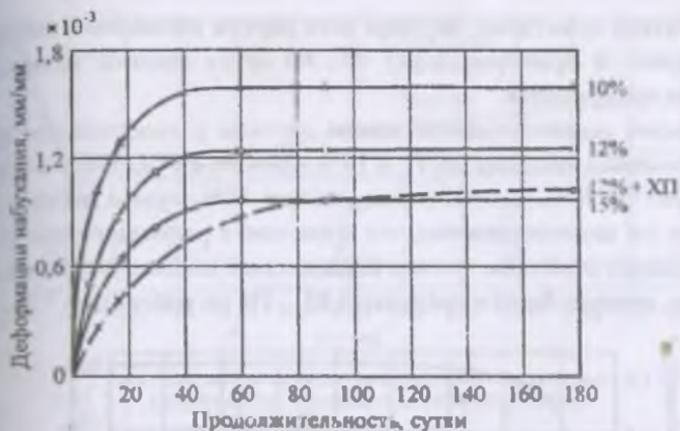


Рис. 5.9. Деформация набухания образцов из серого бетона с различным содержанием серы при хранении в воде

Испытания образцов в водонасыщенном состоянии показали, что их прочность падает (рис. 5.10). Коэффициент водостойкости для составов с 10% серы оказался равен 0,6; с 12% серы — 0,75; с 15% серы — 0,77.

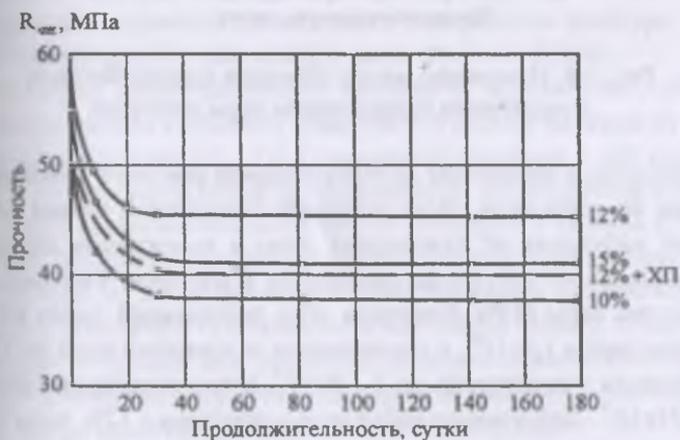


Рис. 5.10. Потеря прочности образцов серого бетона с различным содержанием серы при хранении в воде

Таким образом, по результатам испытаний установлено, что насыщение образцов водой приводит к их деформациям, величина которых обратно пропорциональна количеству серы в составе и к потере прочности, снижение которой зависит от как от водопоглощения, так и от деформаций набухания.

Анализ литературных данных свидетельствует, что на водопоглощение, водонепроницаемость и морозостойкость строительных материалов оказывает влияние присутствие глинистых и илистых частиц в массе конгломератов, которые практически отсутствуют в ШПСБ, а также пористость.

Определение исследуемых свойств ШПСБ оптимального состава проводилось соответственно требованиям ГОСТов 12730.3-78 и 12730.4-78, результаты которых показывают, что водопоглощение исследуемого конгломерата в зависимости от марки находится в пределах 0,08...0,12%, а пористость

Водопоглощение определялось на тех же образцах, что и при определении средней плотности. Вода покрывала образцы слоем высотой 5 см. Измерения массы проводили до тех пор, пока прирост массы составлял менее 0,1% предыдущего значения.

Пористость вычислялась по формуле:

$$P_o = \rho_b - m_v / \rho_b \cdot 100\%, \quad (5.2)$$

где P_o – истинная пористость, %;

ρ_b – истинная плотность бетона, кг/м³;

m_v – средняя плотность бетона, кг/м³.

Исследование ШПСБ на водонепроницаемость, проведенное согласно «Рекомендации по испытаниям бетонов и растворов для тонкостенных конструкций на водонепроницаемость» ЦНИИОМПП /252/, при рабочем давлении равном 0,85 МПа и коэффициента эксплуатации конструкции для ответственных сооружений соответствующему 2.

Водонепроницаемость бетона измерялась на образцах плитках с размерами 10x10 см, толщиной 3 см. Каждая серия состояла из шести образцов. Время выдержки плиток под давлением составляло 24 ч. Водонепроницаемость оценивалась по показателю их практической непроницаемости H_n , МПа/см:

$$H_n = P/h, \quad (5.3)$$

где P – контрольное давление воды, МПа, вычисляемое при $K_3 = 2$ и рабочем давлении $P_p = 0,85$ МПа;

h – толщина образцов-плиток, см.

Показатель практической непроницаемости, определяемый в результате математического преобразования, позволили отнести ШПСБ к марке бетона В-8, что позволяет рекомендовать его в изделиях и конструкциях, подвергающихся воздействию напора воды, т.е. при сооружении плотин и каналов.

Наличие в составе граншлака оксида железа 62% определяет, очевидно, значительное снижение прочности мастичного состава. При выдерживании в воде состава с асбестом наблюдается выделение сероводорода (характерный запах), однако причину этого явления объяснить, пока не удалось.

Мастичные составы с графитом показали наиболее высокую исходную прочность при изгибе (16,3МПа) из всех составов. При достаточно высокой степени водопоглощения 3,7% прочность составов сохранилась на уровне 0,9 от исходной. Внешних изменений на образцах и в растворе не замечено. При испытании образцы заметно деформируются (проминаются) без разрушения.

Исследования крупномасштабных образцов подтвердили результаты испытаний мастичных составов и составов средних бетонов на образцах 40x40x160мм.

Результаты испытаний призм (15x15x60см) и кубов (15x15x15см) из серого бетона в сухом и водонапорном состоянии

| | |
|---|-------------------|
| Объемная масса в сухом состоянии, кг/м ³ | 2,63 |
| Водопоглощение, % | |
| за 45 сут | 1,7 |
| за 90 сут | 2,8 |
| Кубиковая прочность в сухом состоянии, МПа | 41,7 |
| Кубиковая прочность во влажном состоянии, МПа | 27,7 |
| Коэффициент водостойкости | 0,66 |
| Призменная прочность в сухом состоянии, МПа | 34 |
| Призменная прочность во влажном состоянии, МПа | 20,5 |
| Коэффициент водостойкости призм | 0,6 |
| Отношение призменной прочности к кубиковой в сухом состоянии | 0,82 |
| Отношение призменной прочности к кубиковой во влажном состоянии | 0,74 |
| Модуль упругости при сжатии (в сухом состоянии), МПа | $5,5 \times 10^4$ |
| Модуль упругости при сжатии (во влажном состоянии), МПа | $1,6 \times 10^4$ |
| Коэффициент Пуассона (в сухом состоянии) | 0,22 |
| Коэффициент Пуассона (во влажном состоянии) | 0,15 |

Таким образом, одним из основных свойств серы является ее инертность к воде, обуславливающая получение полимерсерных бетонов с относительно низким водопоглощением 0,1...0,15% и, следовательно, высокой морозостойкостью F 300.

Эти деформации определялись на призме с уширенным торцом. Суммарные абсолютные деформации замеряли с помощью трубки Бринелля с делением 0,05мм. Деформации, замеренные по такой методике, представляют сумму деформаций от температурных изменений и структурных деформаций при переходе серы из жидкого состояния в твердое.

Сравнивая значения максимальных деформаций, полученные на образцах приготовленных из расплава с различной начальной температурой, установлено, что изменения деформации пропорциональны изменению температуры т.е. при $\Delta t = 10^\circ\text{C}$ $\Delta E = 0,5 \cdot 10^{-3}$. Можно допустить, что разница в этих деформациях связана только с проявлением температурных деформаций, пропорциональных коэффициенту линейного температурного расширения (КЛТР), тогда КЛТР расплава в интервале 130...150°C составляет $5 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$.

Затвердевший серный бетон практически не подвержен усадочным явлениям. Как показали испытания, размеры образцов, хранившихся в помещении в нормальных температурно-влажностных условиях, практически не изменились. Например, через 120 суток наблюдения показания индикаторов были незначительными и по величине сопоставимы с деформациями от колебаний температуры помещения, т.е. пропорциональны КЛТР.

При равномерном нагреве полимерсерные бетоны претерпевают свободные температурные деформации, величина которых характеризуется КЛТР.

Если температурные деформации ограничены в перемещениях или температурный нагрев неравномерен по объему, то в изделии неизбежно возникают температурные напряжения.

Коэффициент линейного температурного расширения является одним из важных критериев оценки деформативности материала. Особенно большое значение КЛТР имеет при оценке совместной работы серного бетона с арматурой в армированных конструкциях, больших перепадах температур и при использовании серного бетона в двух- и трехслойных конструкциях, когда несколько видов материалов работают совместно.

Величина коэффициента температурного расширения серы в зависимости от температуры изменяется в очень широких пределах и носит весьма сложный характер. Однако в интервале температур от 15 до 100°C эта зависимость прямолинейна.

Исследования влияния вида наполнителя на КЛТР серных мастик показали (табл. 5.11), что во всем исследуемом интервале температур КЛТР остается без заметных изменений, а его величина определяется видом наполнителя и не меняется при переходе через 0°C.

5.2. Коэффициент линейного термического расширения

Процесс твердения полимерсерных композиций сопровождается изменением их объема. Эти явления связаны с температурными деформациями, которые протекают в серном бетоне в процессе охлаждения и в процессе структурных изменений при переходе серы из жидкого в твердое состояние.

Известно, что в основу исследований и систематизации термических свойств бетона положены такие важнейшие характеристики, как строение и фазовый состав [253]. Бетоны на основе портландцемента имеют капиллярно-пористое строение с наличием ряда дефектов, таких, как температурные и радиационные трещины, а скелет бетона представляет собой конгломератную структуру, состоящих из различных компонентов, отличающихся температурными деформациями.

В структуре бетона на основе серного связующего отсутствуют система пор и капилляров, а также трещины, вызванные усадкой бетона. Таким образом, в серном бетоне исключена потенциальная возможность заполнения пор водой и льдом, а, следовательно, фазовый состав такого бетона характеризуется наличием внутреннего скелета и паро-воздушной среды. С другой стороны, коэффициент линейного температурного расширения (КЛТР) серы значительно выше, чем портландцементного камня, что существенно сказывается на температурных деформациях серных бетонов и возможности появления в них температурных трещин как на стадии изготовления изделий, так и при их эксплуатации. В связи с этим возникает необходимость оценки термической совместимости как отдельных скелета, так и бетона при его армировании.

Усадкой бетона принято считать процесс проявления и развития свободных объемных деформаций при отсутствии внешнего воздействия.

Полимерсерные образцы после формования в процессе охлаждения и перехода серы из жидкого состояния в твердое претерпевают деформации, суммарная величина которых складывается из температурных деформаций (E_1) и деформаций, сопровождающихся переходом серы из одного состояния в другое и уменьшением ее объема (E_2).

Усадка серы при охлаждении значительна, так, экспериментальные исследования усадки расплава серы в процессе охлаждения показали, что в зависимости от начальной температуры расплава, равной в экспериментах 130, 140 и 160°C, максимальные значения деформаций усадки после 30 ч охлаждения соответственно составили 20×10^{-3} ; $24,5 \times 10^{-3}$ и 30×10^{-3} мм/мм.

Определение изменения модуля упругости в зависимости от температуры от $+10$ до $+100^{\circ}\text{C}$ проводилось на призмах размером $100 \times 100 \times 400 \text{ мм}$ (ГОСТ 24452-80).

Результаты испытаний показали, что при повышении температуры от $+74^{\circ}\text{C}$ модуль упругости так же, как и предел прочности на сжатие, снижается от $50 \cdot 10^3$ до $71 \cdot 10^3 \text{ МПа}$ и только при температуре выше $+75^{\circ}\text{C}$ наблюдается понижение модуля упругости.

При испытаниях серных бетонов при воздействии отрицательной температуры (до -60°C) установлено, что прочность их при кратковременном действии мороза практически не меняется и остается на том же уровне, что и у контрольных образцов. Многократное повторное замораживание-оттаивание неизбежно вызывает ослабление структурных связей и падение прочности.

Серные бетоны обладают сравнительно низкой термостойкостью, так при нагреве до 120°C сера плавится, происходит нарушение структурных связей, разуплотнение и переход из твердого состояния в подвижное.

При определении предельно допустимой температуры нагрева было установлено, что при нагреве до 80°C составы практически не меняют своей первоначальной прочности. Дальнейшее увеличение температуры нагрева приводит к резкому снижению прочности, которая при 110°C составляет только 50% первоначальной. Таким образом, предельная температура нагрева изделий из серного бетона не должна превышать 80°C .

Результаты исследований, выполненных авторами [254], показали, что каждая из составных его частей, взятая в отдельности, имеет свой КЛТР. При этом следующие обозначения: α_1 и V_1 — КЛТР и объем серы, занимаемый ею в бетоне; α_2 и V_2 — то же, наполнителя; α_3 и V_3 — то же, мелкого заполнителя (песка); α_4 и V_4 — то же, крупного заполнителя (щебня); $\alpha_{\text{см}}$ и $V_{\text{см}}$ — то же, сухой мастики; $\alpha_{\text{б}}$ — КЛТР серного бетона. Объем бетона в расчетах обычно принимают равным 1.

Вначале рассмотрим КЛТР серного связующего. Известно, что сера является весьма термочувствительным веществом и в серном бетоне может быть в виде двух модификаций: кристаллической и полимерной. Существенные различия физико-химических свойств этих модификаций при изготовлении бетона на их основе позволяют в широких пределах изменять его физико-механические характеристики [255]. Следовательно, термические свойства бетона во многом зависят как от содержания серы в объеме скелета бетона, так и от ее модифицированного состояния.

Влияние последнего из названных факторов на КЛТР показано в работе [254]. Исследования, проведенные на кварцевых дилатометрах показали, что КЛТР полимерной серы ниже, чем кристаллической и составляет в среднем $45 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ и выше (рис. 5.11). Для сравнения, цементный камень имеет

Таблица 5.11

Значения КЛТР серных мастик на различных наполнителях

| Вид наполнителя | Коэффициент температурного расширения | | |
|-----------------------|---------------------------------------|----------------|-------------|
| | наполнителя | серной мастики | |
| | | (-60°C) - 0 | 0 - (+70°C) |
| без наполнителя | - | 64 | 65 |
| песок | 10,2 | 18,5 | 18,6 |
| известняк | 9,1 | 17,8 | 17,9 |
| кирпич | 4,5 | 15,0 | 15,1 |
| самолет | 4,0 | 14,8 | 14,8 |
| графит | 3,0 | 14,5 | 14,5 |
| варц (модиф.стиролом) | 10,2 | 21,4 | 22,1 |

Анализируя данные испытаний (табл. 5.12), можно сделать вывод о том, что бетоны на основе серосодержащих отходов при изменении температуры ведут себя аналогично обычному серному бетону, причем значения КЛТР $(10 \dots 12) \cdot 10^{-6}$ по величине близки к аналогичным значениям для цементных бетонов.

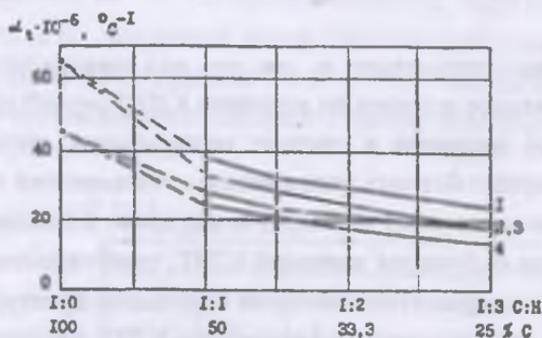
Таблица 5.12

Значения КЛТР серных бетонов

| Температурный интервал, °C | Коэффициент температурного расширения бетона | | | |
|----------------------------|--|---------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | на технической сере | на отходах «Раздол» | на отходах Воскресенского ПО | на отходах ПО «Туркменминерал» |
| -20...-5 | 9,6 | 8,1 | 10,5 | 9,5 |
| +22...+35 | 9,8 | 12,9 | 11,8 | 10,1 |
| +45...+55 | 9,7 | 10,4 | 10,5 | 10,2 |

Результаты исследований по определению величины КЛТР показали возможность совместной работы серного бетона со стальной арматурой в конструкциях и с цементным бетоном при нанесении защитных покрытий из серного бетона или его использовании в многослойных конструкциях.

пени наполнения серы на величину КЛТР серной мастики с использованием кварцевой и известняковой муки. Одновременно этот показатель определен расчетным путем с использованием закона смесей как для двухкомпонентной системы $\alpha_{см} = (\alpha_1 V_1 K_1 + \alpha_2 V_2 K_2) / (K_1 V_1 + K_2 V_2)$, где K_1 и K_2 – модули объемного сжатия серы и серной мастики.



1, 2 – мука кварцевая и известняковая, сера кристаллическая;
3, 4 – то же, сера полимерная

Рис. 5.12. Зависимость КЛТР серной мастики от степени наполнения серы

Таблица 5.13

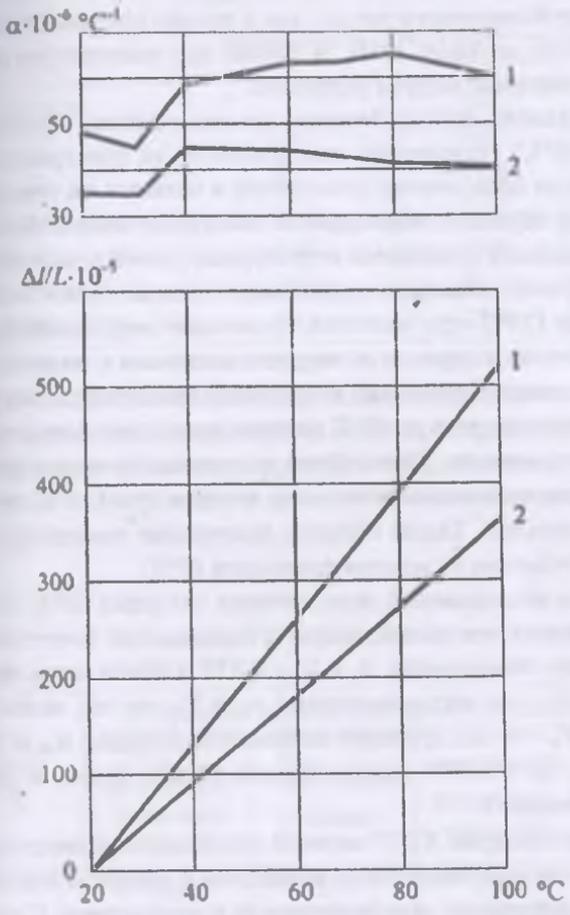
Результаты влияния степени наполнения серы на величину КЛТР серной мастики

| С : Н | Кварцевая мука SiO ₂ | | | Известняковая мука CaCO ₃ | | |
|--------|---------------------------------|--------|---------------------|--------------------------------------|--------|---------------------|
| | опыт | расчет | α_0/α_p | опыт | расчет | α_0/α_p |
| 1:0 | 65 | - | - | 65 | - | - |
| 1:1 | 36,2 | 37,8 | 0,96 | 35,5 | 34,3 | 1,04 |
| 1:1,5 | 33,5 | 32,4 | 1,03 | 27,0 | 28,1 | 0,96 |
| 1:2 | 27,1 | 28,7 | 0,94 | 22,1 | 24,0 | 0,92 |
| 1:3 | 25,3 | 24,2 | 1,05 | 16,8 | 18,9 | 0,89 |
| 1:0* | 45 | - | - | 45 | - | - |
| 1:1* | 25,2 | 27,8 | 0,91 | 23,2 | 24,3 | 0,96 |
| 1:1,5* | 23,1 | 24,3 | 0,95 | 18,0 | 21,0 | 0,86 |
| 1:2* | 23,0 | 22,1 | 1,04 | 15,3 | 17,3 | 0,88 |
| 1:3* | 17,2 | 19,2 | 0,90 | 14,2 | 13,9 | 1,02 |

* Образцы серной мастики на сере, модифицированной 5% дициклопентадиена

Примечание: опытные и расчетные КЛТР серной мастики определены для интервала +21...+50°С, $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

по причине КЛТР порядка $(11,2...12,6) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (1). Существенное влияние на КЛТР смеси оказывает температура. Так, в интервале $+15...+100^\circ\text{C}$ КЛТР кристаллической серы изменяется от $57 \cdot 10^{-6}$ до $117 \cdot 10^{-6}$, полимерной – от $35 \cdot 10^{-6}$ (в зависимости от аллотропного состояния).

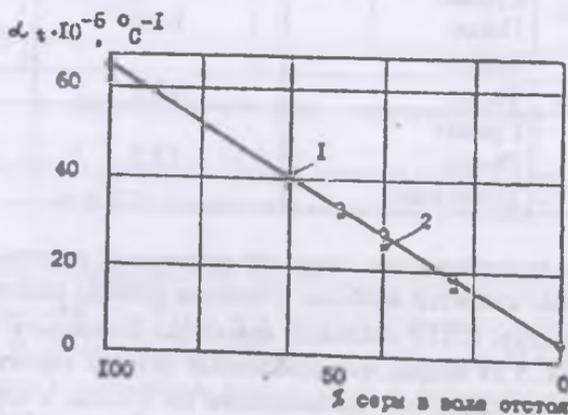


1 – сера кристаллическая; 2 – сера полимерная

Рис. 5.11. Тепловое расширение серы: а – зависимость КЛТР от температуры; б – дилатометрическая кривая.

По мере наполнения серного связующего минеральными наполнителями КЛТР смеси (серной мастики) изменяется в сторону снижения, т.к. все известные минеральные наполнители имеют КЛТР значительно ниже, чем сера. На рис. 5.12 и в табл. 5.13 приведены результаты исследования влияния сте-

прямо пропорционален содержанию в ней серы (рис. 5.13). Поскольку основную часть минерального остатка в отходах представляет известняк, поэтому сера и сера определяют величину КЛТР, которая при содержании серы 29% находится в пределах $18,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Дополнение системы гранитным щебнем с КЛТР порядка $(6,5 \dots 8,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в количестве 52% снизило величину этого коэффициента до $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Эталонный состав, включающий серу (12%), кварцевую муку (12%), кварцевый песок (24%) и гранитный щебень фракции 5...10 мм (52%) имел КЛТР, равный $14,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что на 9% выше, чем у эталонного состава с использованием отходов серого производства.



1 — расчет по закону смесей; 2 — опытные данные

Рис. 5.13. Зависимость КЛТР золы-отстоя от содержания элементарной серы

Таким образом, из приведенных данных видно, что КЛТР бетонов колеблется в значительных пределах зависит от вида минеральных составляющих бетона и вяжущего. Следует заметить, что СНиП рекомендует принимать КЛТР в среднем равным $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что является неоправданным допущением, а для серых бетонов такой подход к назначению этого показателя вообще неприемлем. В табл. 5.14 приведены величины КЛТР для цементных серых бетонов. Как показывают результаты экспериментов и расчеты, достаточной точностью величины КЛТР для серых бетонов различного состава можно определять на основе зависимости $\alpha_{\text{бт}} = (\alpha_{\text{см}} V_{\text{см}} + \alpha_3 V_3 + \alpha_4 V_4) / (V_{\text{см}} + V_3 + V_4)$. Для этого надо знать КЛТР отдельных составляющих их содержание в объеме бетона.

На приведенных результатах видно, что опытные и расчетные величины этого показателя имеют хорошую сходимость в пределах +5...14%. Наполнение серы мукой во всех случаях уменьшило КЛТР серной мастики на 22...25%. При этом введение в серу кварцевой муки снизило КЛТР кристаллической серы на 42...63, полимерной – на 40...58%. Замена ее на известняковую – соответственно на 47...71 и 47...70% в зависимости от степени наполнения.

Эти данные свидетельствуют о том, что вид минерального заполнителя оказывает значительное влияние на величину КЛТР серной мастики, а, следовательно (по мере введения в систему минеральных заполнителей), и на КЛТР бетона. В серных бетонах наполнитель и заполнители занимают до 88% всего объема скелета, поэтому не безразлично, какие их виды следует использовать в бетоне для получения значений КЛТР, приближающихся по величине этого показателя к цементным бетонам и стальной арматуре.

Анализ работ, посвященных исследованию КЛТР различных минералов и пород показал, что силикатные породы (кварцит, песчаник, гранит и др.) характеризуются максимальными значениями порядка $(6,5...12,5) \cdot 10^{-6}$; карбонатные (известняк, мрамор, доломит и др.) – минимальными порядка $(3,5...8) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Как правило, КЛТР традиционных минеральных заполнителей для бетонов меньше, чем цементного камня.

Исследования бетонов различного вида и состава показали, что КЛТР у всех видов бетонов зависит от вида заполнителей, а у серных бетонов, кроме того, - от количества модифицированного состояния серы. Поскольку серные бетоны не содержат гигроскопической воды, а их водопоглощение незначительное (до 0,5%), влияние влажности бетона на КЛТР практически не проявляется. Кроме того, в серных бетонах отсутствуют гидратационные процессы, и прочность остается неизменной, следовательно, и возраст бетона не влияет на величину этого коэффициента.

Минеральная составляющая серосодержащих отходов производства серы и известняковых руд Предкарпатских месторождений – отходов флотации и золы отстоя состоит в основном из SiO_2 и CaCO_3 , которые имеют КЛТР соответственно $10,6 \cdot 10^{-6}$ и $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, т.е. у известняка этот коэффициент в 3 раза ниже, чем у кварца. Содержание серы в золе отстоя находится в пределах 10...60, а в отходах флотации – 1,5...5,4% по массе.

Предварительно были проведены dilatометрические исследования по установлению влияния содержания серы на КЛТР золы отстоя, являющейся основной составляющей бетона. Выяснилось, что этот показатель у золы-отстоя

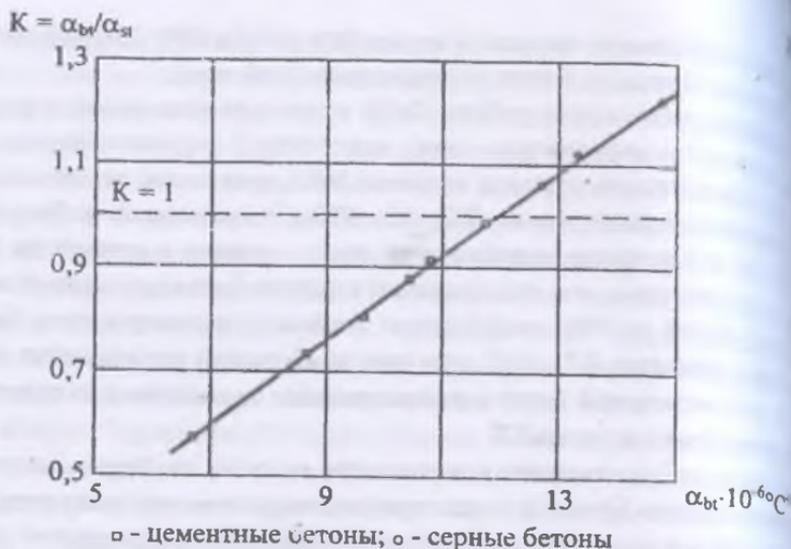


Рис. 5.14. Зависимость критерия совместимости бетона и стальной арматуры от КЛТР цементных и серных бетонов

Для сближения коэффициентов линейного термического расширения бетона и стальной арматуры при проектировании составов бетона следует использовать полимерную модификацию серы оптимального содержания (12...13%), а также минеральные наполнители и заполнители с минимальными величинами этого коэффициента /254/.

5.3. Коррозионная стойкость полимерсерных бетонов

5.3.1. Опыт исследования коррозионной стойкости ПСБ

Исследованию коррозионной стойкости серных мастик и бетонов посвящен ряд работ зарубежных ученых. Результаты исследований, как правило, согласуются, однако имеются и противоречивые данные.

Наибольшее количество работ посвящено изучению стойкости серных бетонов к действию кислот, и, прежде всего с концентрацией 5...20%. Отмечается, что действие кислот таких концентраций на серные бетоны незначительно /42, 45, 53, 256-261/. Установлено, что при воздействии серной кислоты высокой концентрации, а тем более концентрированной, кислотостойкость серного бетона значительно снижается /256, 259-261/. Причем, верхний предел

Таблица 5.14

Значения КЛТР для цементных и серных бетонов

| Вязущее | Вид щебня | $\alpha_{br} \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | $\frac{\alpha_b}{\alpha_{st}}$ |
|----------------------|-----------|--|--------------------------------|
| Портландцемент | Кварц | 11,9 | 0,99 |
| | Песчаник | 11,7 | 0,98 |
| | Гравий | 10,8 | 0,90 |
| | Гранит | 9,5 | 0,79 |
| | Базальт | 8,6 | 0,72 |
| | Известняк | 6,8 | 0,57 |
| Кристаллическая сера | Гранит | 14,6 | 1,22 |
| | Песок | | |
| Полимерная сера | То же | 12,5 | 1,04 |
| Зола отстоя | Гранит | 13,3 | 1,11 |
| | Песок | | |
| | Известняк | | |

Для бетонов, армированных стальной арматурой, их термическая совместимость со сталью является важным условием работы конструкций при воздействии температур. КЛТР стальной арматуры составляет $12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. В то же время из табл. 5.14 видно, что цементные бетоны характеризуются величинами КЛТР, меньшими или одинаковыми со сталью, а серные бетоны, наоборот – большими на 5...18%. Такое различие при воздействии температур создает в бетоне отличающиеся по знаку напряжения, что следует учитывать при расчете армированных конструкций на температурные воздействия.

Критерием совместимости КЛТР бетона и арматуры является отношение $\alpha_b/\alpha_{st} = 1$, которое предполагает равенство КЛТР обоих материалов. Из графика (рис. 5.14) видно, что для цементных бетонов этот критерий ≤ 1 , для серных – ≥ 1 .

Таким образом, отсутствие в серных бетонах капиллярно-пористой структуры, процессов усадки бетона, свободной и химически связанной воды, с одной стороны, и повышенная термочувствительность серы, с другой, являются определяющими факторами теплового расширения этого материала.

На величину температурных деформаций серных бетонов определяющее влияние оказывает содержание серы, ее модифицированное состояние, вид заполнителя и заполнителей и их объемное содержание.

Надежность работы конструкций из серных бетонов при воздействии температур зависит от критерия совместимости КЛТР стальной арматуры и бетона, представляющего собой соотношение их величин. Оптимальная величина этого критерия предусматривает равенство КЛТР обоих материалов.

Особо солестойкие составы полимерсерного бетона, запатентованные в зарубежом получены на основе серы модифицированной дидициклопентадиеном и олигомерами циклопентадиена /268/. Прочность образцов, погруженных в 5% растворы CaCl_2 , NaCl , и Na_2CO_3 не изменилась после года выдержки. Модифицированный полимерсерный бетон (2% модификатора) показал высокую стойкость к воздействию сульфата алюминия /67/. Японскими исследователями /257/ изучена стойкость мелкозернистого полимерсерного бетона к действию 10...15% растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в зависимости от вида и зернового состава заполнителя (карьерный песок, искусственный пористый песок кремнезем), добавки золы-уноса, дисперсного армирования при содержании фибр 1...4% и соотношения сера : кварцевый песок 1:1,8...1,4.

Фирма «Sulphur Innovations LTD» разработала состав первого в мире промышленного полимерсерного бетона под названием «Sulfurcrete», содержащий запатентованную модифицирующую добавку /41, 259/. В проспекте фирмы указывается, что для приготовления полимерсерного бетона применимы все заполнители, даже не пригодные для цементных бетонов, но без глинистых примесей или содержащие обожженную глину. После 3-х лет испытания образцов в 4% водном растворе NaCl (морской воде) и 10% растворе Na_2SO_4 не было отмечено признаков их разрушения. Образцы из этого состава не были подвержены коррозии после 8 месяцев нахождения в горячем насыщенном растворе Na_2SO_4 , содержащим еще и MgCl_2 на заводе по производству соды. Пол из полимерсерного бетона на заводе по производству сульфата аммония подвергался воздействию горячего раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с 1978 г. и более 5 лет эксплуатировался без видимых разрушений /259/.

В СНГ в конце XIX в. расплав серы использовался для замоноличивания стоек балконных и перильных ограждений, зачеканки раструбных чугунных труб. Связующие свойства и высокая коррозионная стойкость серы отмечается в ряде работ /269-270/.

Исследования коррозионной стойкости серных мастик и бетонов в агрессивных различных средах, проведенные под руководством проф. В.В. Патушова (Россия) и д.т.н. Ю.И. Орловского (Украина) подтвердили высокую химическую стойкость этих материалов.

В работе В.А. Ереминой /64/ исследована химическая стойкость легкого полимерсерного бетона в растворах с pH 4,7 и 10, имитирующих агрессивную среду животноводческих помещений, в 10% растворе серной кислоты и в воде. Показано, что легкий полимерсерный бетон на пористых заполнителях обладает высокой, по сравнению с традиционными материалами полов, стойкостью к действию агрессивных сред. Микроскопические исследования образцов позволили установить, что в образцах после выдержки их в агрессивной

стойкости находится между 50% /259/ и 60% /256/ концентрацией серного бетона на основе модифицированной серы.

Однако, результатами работы /262/, в которой использовали природную серу, в качестве наполнителя – муку андезитовую, волластонитовую, а также шунгит (содержание углерода не менее 30%), в качестве заполнителей – песок кварцевый (содержание SiO_2 86...92%) и гранитный щебень фракции 5...20 мм и в качестве модификатора серы – церезин в количестве 2% от ее массы, установлено, что при хранении в водных растворах серной кислоты с концентрацией до 70%, коэффициент стойкости полимерсерного бетона находится в пределах 0,7...0,82, при этом наибольший коэффициент стойкости имеет полимерсерный бетон с использованием наполнителя из шунгита /263/, в кислых растворах /53/.

В ряде работ отмечается достаточно высокая стойкость модифицированного серного бетона в концентрированных щелочах, например, щелочи натрия /30/ и в насыщенной известковой воде /259, 261/, с другой стороны в [68, 69] указывается о его нестойкости в растворе едкого натрия, так в [72] отмечается нестабильность серного бетона в щелочных водных средах с pH более 10,5.

Выявлены другие среды и факторы, снижающие долговечность полимерсерного бетона: ароматические соединения, некоторые органические растворители, ультрафиолетовое излучение, воздействие тионовых бактерий и в меньшей мере на стойкость полимерсерного бетона влияет коррозия арматуры /76/.

Установлено, что на снижение прочности полимерсерного бетона во времени значительное влияние оказывает содержание в сере H_2S , причем это влияние наиболее ощутимо в чистой сере и снижается при ее наполнении инертными /264/.

Значительное влияние на коррозионную стойкость полимерсерного бетона оказывает вид и характеристики наполнителей и заполнителей. Отмечается, что важным фактором повышения долговечности и стойкости полимерсерного бетона является правильный подбор гранулометрического состава заполнителей, обеспечивающий плотную упаковку зерен с минимальной межзерновой пустотностью /265/. Приводятся сведения, что полимерсерный бетон, приготовленный на карбонатных заполнителях наиболее стойкий к действию солей /266/, на кварцевых – разбавленных кислот /42, 261, 266/, на гранитных – даже 50% концентрации серной кислоты /259/.

Ряд работ содержат данные по солестойкости серных мастик и бетонов [261, 267], так R.E. Loov, A.H. Vroom, M.A. Ward /30/ отметили высокую стойкость СБ против действия растворов солей, устраняющих обледенение.

многое зависит от типа используемых заполнителей. При наличии в смеси пластификатора и пластификатора набухающей глины, образцы из серного бетона под воздействием влаги могут резко снижать прочность. Для исключения этого явления предложено глину обрабатывать стабилизатором или вводить гидрофобные добавки [27].

В докладе S. Sakoda /273/ на 31 технической сессии в Токио (1977 г.) сообщалось о результатах исследования свойств серного бетона при хранении его на воздухе, в пресной и морской воде в течение 91 сут. Масса образцов увеличивалась до возраста бетона 28 сут при всех условиях хранения. В дальнейшем масса росла при хранении бетона на воздухе и снижалась при хранении в воде.

В докладе N.G. Shrive и др. (университет Калгари) приведены результаты испытаний бетонов различных составов и выдвинута гипотеза, объясняющая снижение их морозостойкости в условиях попеременного замораживания-оттаивания. Показано, что морозостойкий бетон можно получать, если заполнители не будут содержать глину, склонную к набуханию. Доклад сотрудников Университета штата Айова (США) D.V. Lee, F.W. Klaiber был посвящен исследованию усталостной прочности и деформативности модифицированных (5% олигомерами циклопентадиена) и немодифицированных серных бетонов в сопоставлении с цементным бетоном.

Сделан вывод, что модифицирование серного бетона следующего состава: сера — 21%, песок — 26%, щебень — 53% значительно повышает усталостную прочность при изгибе по сравнению с немодифицированным серным и цементным бетонами. Полимерсерный бетон благодаря своим специфическим свойствам и высокой коррозионной стойкости может широко использоваться в тех случаях, когда применение обычного портландцементного бетона требует специальных защитных мер. Это, прежде всего в коррозионно-стойких изделиях и конструкциях, применяемых при строительстве предприятий химической промышленности, сельском, дорожном, мостовом гидротехническом строительстве, при ремонтно-восстановительных работах [63, 64].

В Великобритании получен коррозионно-стойкий бетон, для приготовления которого в качестве связующего использовалось модифицированное соединение серы «Thermosulf». При твердении такого бетона в течение 1 ч, его прочность на сжатие достигает 50 МПа, водопоглощение составляет 0,2%, что обеспечивает стойкость к воздействию агрессивных сред серной, хлористоводородной и фосфорной кислот [56].

Исследователями США обобщены результаты по кислотостойкости бетонов следующего состава, мас. %: модифицированная сера — 13...16, зола-унос — 11, песок — 38...42, крупный заполнитель — 33...37; пористость бетона — 6%, прочность на сжатие — 35...70 МПа, модуль упругости — 20000 МПа, водопоглощение — 0,02% [57].

ных средах в течение года не отмечалось появления новообразований или разрушения структуры материала.

В работе А.Е. Никитина /80/ исследована химическая стойкость серных бетонов на основе серосодержащих отходов. Показано, что в четырех основных типах растворов солей минеральных удобрений: азотных, калийных, фосфорных и комплексных коэффициент стойкости после года выдерживания составил 0,6.. 0,7 от начальной прочности.

Исследованиями /71/ установлено, что значительное повышение химической стойкости серных мастик и бетонов можно достигнуть за счет модифицирования серы различными химически активными добавками такими как: йод, фтор и его соединения, ДЦПД, хлорпарафин, гексахлорпаракилол и др.

Несмотря на то, что согласно зарубежным исследованиям полимерсерного бетона на основе модифицированной серы являются наиболее химически стойким, можно предположить, что при правильно подобранном составе и выборе видов наполнителей и заполнителей можно получить на основе технической немодифицированной серы и ее отходов серные бетоны с достаточно высокой прочностью и плотностью, которые обеспечивали бы высокую коррозионную стойкость в условиях агрессии характерной для предприятий химической промышленности, сельскохозяйственного, гидротехнического, а также дорожного строительства. При этом технология изготовления серного бетона значительно упрощается, а сам материал и изделия на его основе становятся экономически оправданными и конкурентно способными по сравнению с традиционными строительными материалами.

Разрушение бетона может происходить и под действием тионовых бактерий, ультрафиолетового излучения.

Для снижения возгораемости серы предлагается вводить в бетон добавки maleиновой кислоты, стирола и трикрезилфосфата. Однако, установлено, что они снижают прочность бетона. Во влажных условиях при контакте бетона с железосодержащими сплавами возникает коррозия металла /111/.

В Японии проведены сопоставительные исследования физико-механических свойств и коррозионной стойкости серных и цементных бетонов, причем для серного бетона принималась модифицированная (2% добавки по массе) сера. Отмечено, что серный бетон более износостойкий, имеет высокую стойкость к ряду кислот, маслу бобовых культур, глюкозе, сульфату алюминия и другим средам, вызывающим коррозию цементного бетона. Введение добавки позволяет регулировать физико-механическими свойства и удобоукладываемость бетона /271/.

Долговечность серных композиционных материалов во многом зависит от температурных условий и резко снижается под действием воды. Установлено, что хотя сера очень чувствительна к температурным воздействиям, этот недостаток свойственен серным бетонам в меньшей степени. Влияние воды во

Выявлены и другие среды, а также факторы, снижающие долговечность серных бетонов. Это ароматические соединения, некоторые органические растворители /53/, ультрафиолетовое излучение, воздействие тионовых бактерий /71/. В меньшей степени на стойкость серных бетонов влияет коррозия стальной арматуры /14/.

Исследования деформативных свойств серных бетонов, приготовленных на речном гравии, содержащем значительное количество глины, а также в чистом природном известняковом щебне с искусственно введенными примесями бентонитовой глины показали, что наличие набухающей глины при влажных условиях вызывает растрескивание бетона и другие деструктивные явления /264/.

Образцы серного бетона на речном гравии, не содержащих модифицирующих добавок, при выдерживании в нормальных условиях разрушились на седьмые сутки, а при выдерживании в обычной и морской воде – через три суток. Введение модификатора на основе тяжелых углеводов полностью ликвидировало трещинообразование в результате повышения пластичности бетона.

Так, например, при исследовании влияния дорожного покрытия /274/ смесь «Sulphlex» являлась заменителем асфальта в своем составе в основном содержала элементарную серу и рассматривалась как возможная основа для развития бактерий окисляющих серу. Исследования влияния на покрытие «Sulphlex» бактерий «*Thiobacillus thiooxidans*» показали, что природные окисляющие серу бактерии могут вызвать разрушение материала дорожного покрытия с сопутствующим образованием кислоты, оказывая тем самым вредное воздействие как на целостность покрытия, так и на условия окружающей среды.

Серные бетоны характеризуются высокой коррозионной стойкостью в кислотах и солях /266/. При правильно подобранном составе они сохраняют прочность в серной кислоте с концентрацией до 18%. При воздействии водных растворов солей – хлоридов, сульфатов калия, натрия, магния, а также пульпы в виде солевых растворов изменение массы образцов за 120 сут. составляет 5...18% для полимерсерных бетонов и 1,9...2,2% для песчаного серного бетона.

Значительное влияние на коррозионную стойкость оказывает вид и характеристики наполнителей и заполнителей.

Выявлено, что серный бетон, приготовленный с использованием карбонатных заполнителей, наиболее стойкий к действию солей, на кварцевых разбавленных кислот, на гранитных заполнителях – даже серной кислоты 50%-ной концентрации /259/. Особенно кислотостойким является бетон с использованием в качестве наполнителя золы-унос, а мелкого заполнителя искусственного песка.

5.3.2. Коррозионная стойкость ШПСБ

При назначении требований к коррозионно-стойким материалам учитывают условия эксплуатации, т.к. их стойкость в первую очередь зависит от влажности, концентрации и температуры среды /275/.

Наиболее разрушительными агрессивными средами, действующими на железобетонные конструкции промышленных зданий и сооружений являются кислые растворы. Поэтому степень агрессивности, особенно кислых сред всех концентраций, по отношению к конструкциям определяется их влажностью. Независимо от состава при влажности менее 50% агрессивность газов невелика, с увеличением же относительной влажности до 95% их агрессивность возрастает до 100 раз /276/.

Строительные конструкции современных предприятий химической, пищевой, сельскохозяйственного и гидромелиоративного строительства служат в основном в атмосфере жидких агрессивных сред. Так, химическая промышленность, характеризующаяся наличием огромного количества производств, работающих в весьма жестких условиях /277, 278/, затрачивается на восстановительный ремонт 20% годового расхода от первоначальной стоимости строительства и при расчетном сроке 40...50 лет конструкции служат 10...15 лет /279/.

Известно /76/, что главным преимуществом полимерсерных бетонов на основе природных заполнителей перед цементными является высокое сопротивление их действию различных химических реагентов, что обуславливает рациональное использование изделий и конструкций на их основе в условиях одновременного действия нагрузок и высоко агрессивных факторов без дополнительной защиты. Эти свойства обеспечиваются специфичностью серы, одной из которых относится ее инертность ко всем растворам кислот.

Исследованию коррозионной стойкости подвергались оптимальные составы ШПСБ и мастика, целью которого являлось получение количественных показателей снижения прочности в выбранных средах.

Оценка стойкости исследуемых композиционных материалов проводилась по утвержденной методике, впервые примененной для полимербетонов, согласно которой определяющими критериями стойкости является изменение массы и прочности, как определяющие связь механических и физико-химических свойств материала.

Результаты длительных испытаний исследуемых материалов в виде средних значений коэффициента химической стойкости образцов-призм размерами 4x4x16 см в количестве трех «близнецов», определяемого отношением прочности сразу же после извлечения из растворов агрессивных сред к контрольным, а также изменение массы приведены в табл. 5.15, 5.16, 5.16.

Химическую стойкость исследуемых материалов изучали при экспонировании в растворах неорганических кислот 3 и 30% H_2SO_4 ; 5% H_3PO_4 , а также 10 и 20% растворе едкого натрия в течение 30, 60, 90, 180, 270 и 360 сут по ГОСТ 25246-82 «Химически стойкие бетоны».

Таблица 5.15

Значения коэффициента стойкости в 5%-ной фосфорной кислоте

| Материал | Коэффициент стойкости | | | | | | |
|--|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | при сжатии | | | | | | изгибе |
| | 30* | 60* | 90* | 180* | 270* | 360* | |
| Мастика на основе: фосфорного шлака | <u>0,99</u> | <u>0,99</u> | <u>0,98</u> | <u>0,96</u> | <u>0,96</u> | <u>0,96</u> | <u>0,97</u> |
| | +0,06 | +0,07 | +0,08 | +0,12 | +0,13 | +0,16 | +0,16 |
| пиритного огарка | <u>0,99</u> | <u>0,96</u> | <u>0,95</u> | <u>0,94</u> | <u>0,94</u> | <u>0,93</u> | <u>0,95</u> |
| | +0,07 | +0,08 | +0,09 | +0,11 | +0,14 | +0,15 | +0,15 |
| ШПСБ | <u>0,99</u> | <u>0,99</u> | <u>0,99</u> | <u>0,98</u> | <u>0,98</u> | <u>0,98</u> | <u>0,98</u> |
| | +0,04 | +0,04 | +0,05 | +0,07 | +0,08 | +0,08 | +0,08 |

Примечание: * - возраст выдержки, сут.

над чертой – значение коэффициента стойкости

под чертой – изменение массы образцов (+ привес)

Таблица 5.16

Значения коэффициента стойкости в среде щелочи натрия

| Материал | Коэффициент стойкости | | | | | | |
|--|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | при сжатии | | | | | | изгибе |
| | 30* | 60* | 90* | 180* | 270* | 360* | |
| Мастика на основе: фосфорного шлака 10%-ном растворе | <u>0,98</u> | <u>0,97</u> | <u>0,92</u> | <u>0,90</u> | <u>0,88</u> | <u>0,87</u> | <u>0,88</u> |
| | +0,06 | +0,07 | +0,09 | +0,13 | +0,15 | +0,15 | +0,16 |
| 20%-ном растворе | <u>0,96</u> | <u>0,93</u> | <u>0,90</u> | <u>0,85</u> | <u>0,80</u> | <u>0,79</u> | <u>0,80</u> |
| | +0,08 | +0,10 | +0,13 | +0,15 | +0,16 | +0,16 | +0,16 |
| пиритного огарка 10%-ном растворе | <u>0,97</u> | <u>0,94</u> | <u>0,92</u> | <u>0,87</u> | <u>0,86</u> | <u>0,85</u> | <u>0,85</u> |
| | -0,02 | -0,05 | -0,08 | -0,10 | -0,13 | -0,16 | -0,16 |
| 20%-ном растворе | <u>0,90</u> | <u>0,85</u> | <u>0,47</u> | <u>0,40</u> | - | - | - |
| | -0,09 | -0,17 | -0,25 | -0,35 | | | |
| ШПСБ 10%-ном растворе | <u>0,99</u> | <u>0,98</u> | <u>0,98</u> | <u>0,95</u> | <u>0,94</u> | <u>0,92</u> | <u>0,89</u> |
| | +0,05 | +0,06 | +0,06 | +0,09 | +0,09 | +0,10 | +0,10 |
| 20-ном растворе | <u>0,98</u> | <u>0,96</u> | <u>0,93</u> | <u>0,90</u> | <u>0,87</u> | <u>0,84</u> | <u>0,87</u> |
| | +0,07 | +0,08 | +0,08 | +0,10 | +0,13 | +0,13 | +0,13 |

Примечание: * - возраст выдержки, сут.

над чертой – значение коэффициента стойкости

под чертой – изменение массы образцов (+ привес; - потеря)

Таблица 5.17

Значения коэффициента стойкости в среде серной кислоты

| Материал | Коэффициент стойкости | | | | | | |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | при сжатии | | | | | | изгибе |
| | 30* | 60* | 90* | 180* | 270* | 360* | |
| Мастика на основе: фосфорного шлака | | | | | | | |
| в 3%-ном растворе | <u>0,93</u> -0,05 | <u>0,93</u> -0,06 | <u>0,91</u> -0,08 | <u>0,90</u> -0,12 | <u>0,87</u> -0,14 | <u>0,85</u> -0,15 | <u>0,85</u> -0,15 |
| в 30%-ном растворе | <u>0,80</u> -0,12 | <u>0,60</u> -0,20 | <u>0,30</u> -0,35 | - | - | - | - |
| пиритного огарка | | | | | | | |
| в 3%-ном растворе | <u>0,99</u> +0,05 | <u>0,99</u> +0,06 | <u>0,98</u> +0,07 | <u>0,96</u> +0,10 | <u>0,96</u> +0,12 | <u>0,94</u> +0,13 | <u>0,95</u> +0,13 |
| в 30%-ном растворе | <u>0,99</u> +0,05 | <u>0,99</u> 0,07 | <u>0,98</u> +0,08 | <u>0,95</u> +0,09 | <u>0,94</u> +0,09 | <u>0,94</u> +0,10 | <u>0,94</u> +0,10 |
| ШПСБ | | | | | | | |
| в 3%-ном растворе | <u>0,97</u> -0,02 | <u>0,97</u> -0,03 | <u>0,96</u> -0,05 | <u>0,95</u> -0,08 | <u>0,90</u> -0,10 | <u>0,85</u> -0,13 | <u>0,85</u> -0,13 |
| в 30%-ном растворе | <u>0,88</u> -0,12 | <u>0,80</u> -0,15 | <u>0,70</u> -0,18 | <u>0,40</u> -0,30 | - | - | - |
| в 30%-ном растворе | <u>0,88</u> -0,12 | <u>0,80</u> -0,15 | <u>0,70</u> -0,18 | <u>0,40</u> -0,30 | - | - | - |

Примечание: * – возраст выдержки, сут.
над чертой – значение коэффициента стойкости
под чертой – изменение массы (+привес; - потеря)

Значения коэффициентов химической стойкости и изменения массы образцов мастики на основе фосфорного шлака показывают, что наибольшее сопротивление коррозии происходит в среде 5%-ной фосфорной кислоты, что вероятно объясняется генетической природой состава наполнителя. Так, хранение образцов исследуемой мастики в кислоте в течение 360 сут. приводит к значительным изменениям прочности относительно прочности образцов, выдержанных 90 сут., что обуславливается ее практической стабилизацией уже 180 суточном возрасте. Следовательно, фосфорная кислота не является агрессивной средой для исследуемой мастики, обеспечивая, тем самым, отсутствие каких-либо признаков коррозии и стойкость образцов, выдержавших 360-суточное испытание. Положительные результаты показали и образцы мастики на основе пиритных огарков и ШПСБ.

Известно [26, 34], что полимерсерные бетоны понижают прочностные характеристики в низко концентрированных растворах щелочи натрия, вследствие этого исследование химической стойкости материалов проводилось в 10% и 20% концентрациях щелочи натрия.

Результаты изучаемых свойств мастики на фосфорном шлаке показывают, что снижение прочности исследуемых образцов в 20%-ном растворе щелочи превышает 15%, что не удовлетворяет требованиям ГОСТа 25246-82 «Химически стойкие бетоны». Однако, влияние среды 10%-ной щелочи натрия на значения прочностных показателей композиций на шлаке не столь значительно, по сравнению с полимерсерными композиционными материалами на природных каменных материалах и находятся в пределах допустимого. Действие щелочи на полимерсерные фосфорно-шлаковые композиции является результатом химических процессов, происходящих за счет образования низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция тоберморитовой группы [280] в виде геля, препятствующего диффузии щелочи.

Таким образом, на характер воздействия растворов щелочи натрия на шлакополимерсерные композиции влияет их концентрация, что показано значениями коэффициентов стойкости и изменениями массы образцов, подверженных 60-ти и 90-то суточным испытаниям (табл. 5.16), которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к коррозионно-стойким бетонам.

Наиболее агрессивной средой исследуемых композиций оказалась серная кислота, в 30%-ной концентрации которой образцы после 180 суточной выдержки были сняты, т.к. изменения геометрии образцов и значительное снижение прочности наблюдалось в 90 суточном возрасте.

Процесс коррозии композиций в среде серной кислоты, аналогично коррозии цементных бетонов в кислых средах [281, 282], характеризуется тремя периодами: кинетическим, диффузионно-кинетическим, с меньшим изменением скорости коррозии, по сравнению с первым, за счет накопления в композициях продуктов коррозии, и диффузионным, при котором скорость коррозии стабилизируется и зависит от скорости диффузии кислоты, т.е. ее концентрации, что подтверждается результатами прочности исследуемых образцов (табл. 5.17).

Коррозия образцов в серной кислоте происходит за счет образования кремнегеля, приводящего в начальной стадии к уплотнению материала, что обуславливает торможение проникновения кислоты в тело образцов. Дальнейшее пребывание образцов, превышающее 30 суток в кислоте, приводит к размягчению геля и деструкции композиций за счет образовавшихся растворимых солей силикатов кальция в результате взаимодействия серной кислоты с основными минералами фосфорного шлака — псевдоволластонита и меллита, количество которых превышает 80%.

Дальнейшие исследования проводились с целью изучения коррозии мастики на основе серы и пиритного огарка в выбранных средах, результаты которых показывают существенное отличие влияния агрессивных сред на свойства мастики на фосфорно-шлаковом наполнителе.

Так, например, стойкость исследуемой мастики в высоко- и низкоконцентрированных растворах серной и фосфорной кислот обеспечивается химическим составом пиритных огарков, представляющих собой вторичные продукты производства серной кислоты двойного суперфосфатного завода. Это позволяет использовать ее при изготовлении ШПСБ, вводя в состав рассчитанное количество фосфорных шлаков различных фракций в виде песка и щебня и применять изделия и конструкции на его основе при эксплуатации в кислых средах.

Однако, анализ результатов исследования свидетельствует о коррозии мастики в высококонцентрированном растворе щелочи натрия, что, в свою очередь, объясняется химическим процессом, происходящим между основными компонентами пиритного огарка — гематитом и магнетитом с 20%-ным раствором щелочи натрия, приводящим к образованию чистого железа.

Данный процесс протекает уже в 90 суточном возрасте и резкий спад прочности в этом возрасте, по сравнению с 60 суточным, свидетельствует о интенсивности скорости коррозии за счет высокой дисперсности и активно-развитой поверхности пиритного огарка.

Значения свойств мастики при непосредственном воздействии 10%-ной щелочи натрия показывают влияние диффузии щелочи, обуславливая, тем самым, прямую зависимость скорости коррозии от значения концентрации щелочи.

Анализируя результаты исследования коррозионной стойкости ШПСБ, каркас которого представляют зерна плотного фосфорного шлака фракции 0,10 мм, а межзерновое пространство, заполненное зернами плотного фосфорного шлака фракции 0,14...5 мм, связанных между собой мастикой на основе серы и плотного фосфорного шлака фракции менее 0,14 мм, пришли к следующему:

- высокие показатели стойкости ШПСБ (табл. 5.15...5.17) в исследуемых средах обеспечивается монолитностью конгломерата, а также гранулометрическим составом и, следовательно, адсорбционной способностью зерен фосфорного шлака;

- содержащиеся компоненты фосфорного шлака, вступая в химическое взаимодействие в зоне контакта, способствуют повышению плотности и прочности сцепления серы с наполнителем, мастики с наполнителем. Этому способствует и шероховатая поверхность зерен шлакового наполнителя,

что подтверждается результатами исследования микротвердости мастики ШПСБ на ее основе.

Микротвердость контактной зоны, исследованная методом статистического определения твердости вдавливанием алмазной пирамидки, составляет 764 кг/мм^2 , в то время как мастики – 290 кг/мм^2 , а заполнителя – 424 кг/мм^2 (табл. 5.18). Это объясняется тем, что в условиях сложнонапряженного состояния большей твердостью, а, следовательно, более прочными силами атомного и молекулярного взаимодействия обладает контактная зона между мастикой и заполнителем (рис. 5.15).

Микротвердость исследуемых материалов и составляющих компонентов измеряли с помощью прибора ПТМ-3. Основным показателем являлись размеры микроотпечатка диагонали на поверхности исследуемой зоны при вдавливании в нее алмазной пирамидки Виккерса под нагрузкой 100 г по 10 уклонов. Значение микротвердости рассчитывались по формулам /283/, где основным параметром являлась диагональ отпечатка, которая определяется как отношение нагрузки (кгс) к площади поверхности отпечатка (мм^2).

Таблица 5.18

Показатели микротвердости ШПСБ

| № | Мастика | | | | Заполнитель | | | | Контактная зона | | | | | |
|------------------|-----------------------|----|--------------------------------------|-----|-----------------------|----|--------------------------------------|-----|-----------------------|-----|--------------------------------------|-----|--|--|
| | размер диагонали, мкм | | микро-твердость, кгс/мм ² | | размер диагонали, мкм | | микро-твердость, кгс/мм ² | | размер диагонали, мкм | | микро-твердость, кгс/мм ² | | | |
| | номера образцов | | | | номера образцов | | | | номера образцов | | | | | |
| | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | | |
| 1 | 80 | 89 | 320 | 260 | 67 | 84 | 458 | 288 | 64 | 64 | 502 | 502 | | |
| 2 | 95 | 92 | 228 | 242 | 83 | 84 | 298 | 288 | 52 | 50 | 757 | 824 | | |
| 3 | 94 | 94 | 232 | 232 | 68 | 84 | 444 | 288 | 52 | 50 | 757 | 824 | | |
| 4 | 78 | 97 | 338 | 218 | 67 | 75 | 458 | 366 | 40 | 49 | 987 | 858 | | |
| 5 | 86 | 79 | 278 | 330 | 73 | 71 | 370 | 409 | 49 | 58 | 858 | 613 | | |
| 6 | 86 | 83 | 278 | 298 | 62 | 65 | 535 | 457 | 58 | 61 | 712 | 555 | | |
| 7 | 68 | 88 | 444 | 266 | 69 | 76 | 436 | 356 | 62 | 48 | 637 | 895 | | |
| 8 | 85 | 91 | 288 | 248 | 69 | 82 | 436 | 306 | 47 | 45 | 937 | 912 | | |
| 9 | 88 | 90 | 266 | 254 | 71 | 75 | 409 | 366 | 50 | 57 | 822 | 731 | | |
| 10 | 95 | 85 | 228 | 228 | 72 | 83 | 397 | 296 | 60 | 53 | 672 | 735 | | |
| Среднее значение | | | 290 | 262 | | | | | 424 | 342 | | | | |

Таким образом, результаты исследования коррозионной стойкости свидетельствуют о более высокой стойкости конгломерата относительно мастики.

благодаря значительной прочности сцепления мастики с наполнителем, превышающей их в 3 раза и более.

На основании результатов, проведенных исследований, можно сделать вывод, что в зависимости от pH среды и, соответственно, выбора исследуемых мастик, высокая стойкость ШПСБ обеспечивается стойкостью его составляющих компонентов и продуктов, образованных в процессе их взаимодействия в исследуемых средах.

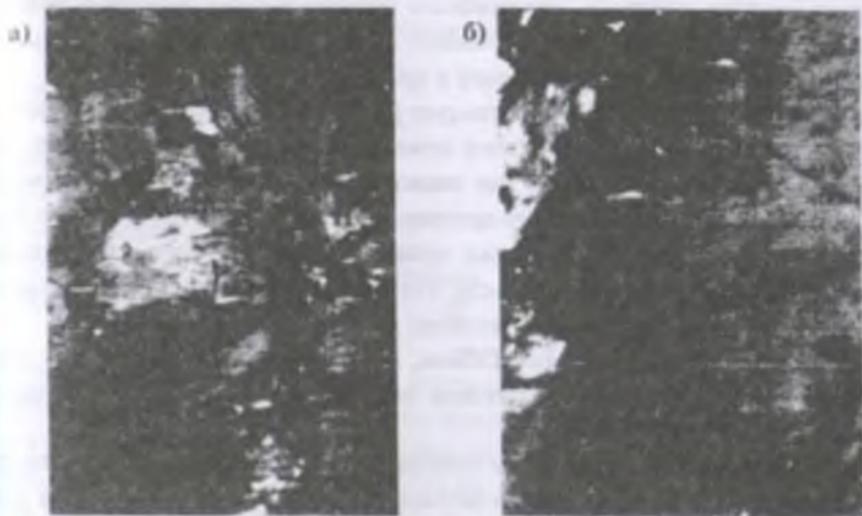


Рис. 5.15. Снимки отпечатков алмазной пирамидки на поверхности ШПСБ (x400):

а – мастика; б – контактная зона.

Определяя номенклатуру изделий и конструкций, необходимо учитывать специфику коррозионной стойкости ШПСБ, обеспечивающей эффективное использование при постоянном воздействии агрессивных сред и рациональное применение в химическом, гидромелиоративном и сельском строительстве.

Глава 6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПСБ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

6.1. Технико-экономическая эффективность применения изделий из полимерсерных бетонов

Исследование свойств серных бетонов, в том числе на основе серосодержащих отходов, показало, что наиболее рациональными областями применения этих бетонов могут быть дорожные и тротуарные плиты, элементы ограждения дорог, фундаментные блоки и др.

При этом серные бетоны не следует рассматривать как замену транспортного и широко распространенного цементного бетона. Серный бетон имеет специальные свойства, такие, как низкое водопоглощение, высокая водонепроницаемость, быстрый набор прочности, возможность переработки бетонной смеси при температуре ниже нуля, высокая прочность, коррозионная стойкость, особенно солестойкость, что должно, прежде всего, учитываться при определении областей применения.

Расчеты, выполненные НИИЖБом, показали, что экономическая эффективность внедрения серных бетонов складывается из нескольких преимуществ, в том числе из:

- снижения энергозатрат на производство 1 м^3 серного бетона по сравнению с 1 м^3 цементного бетона, учитывая энергозатраты на производство цемента;
- снижение металлоемкости в сфере производства изделий в 5 раз по сравнению с цементным бетоном и доведения ее до 0,3 т на 100 м^3 бетона за счет сокращения сроков твердения серного бетона, а, следовательно, увеличения оборачиваемости форм;
- экономии цемента в количестве 300 кг на 1 м^3 серного бетона;
- повышения коррозионной стойкости и долговечности изделий из серных бетонов.

При применении серных бетонов в конструкциях фундаментов, эксплуатируемых в сильно агрессивной магниезильно-хлоридно-сульфатной среде грунтовых вод, были получены следующие технико-экономические показатели на 1 м^3 бетона: экономия цемента 300 кг и энергозатрат 250 кг условного топлива, экономия приведенных затрат 14 руб.*

Экономический эффект от применения серных бетонов с учетом всех вышеречисленных компонентов составляет 30 руб./ м^3 .

* Примечание. В п. 6.1 цены приведены по состоянию на 1991 г.

Использование в качестве вяжущего для серных бетонов серосодержащих отходов позволяет решить не только экономические, но и экологические проблемы, т.е. использовать отходы производства для изготовления товарной продукции и исключить их неконтролируемый выброс в окружающую среду.

Ниже приведены примеры расчета технико-экономической эффективности применения серных бетонов на основе серосодержащих отходов Норильского ГМК для изготовления тротуарных плит.

Техническая характеристика плиты

| | |
|--|--|
| Форма | равносторонний шестиугольник с ребром 350мм |
| Высота, мм | 70 |
| Площадь основания, м ² | 0,31 |
| Объем плиты | 0,0217 |
| Масса плиты, кг, при средней плотности бетона 2500 кг/м ³ | 54 |

За аналог для сравнения принята плита из обычного тяжелого бетона на портландцементе, стоимость которой по калькуляции к сборнику №1 сметных цен на строительные материалы, изделия и конструкции (Институт «Норильск-проект», ч. IV, с. 4, поз. 23) составляет 112,68 руб.

Для приготовления 1 м³ серного бетона на основе отходов Норильского ГМК требуется:

| | т/м ³ | % |
|----------------------------------|------------------|-----|
| серосодержащего отхода | 0,445 | 18 |
| наполнителя | 0,179 | 7 |
| песка кварцевого | 0,625 | 25 |
| щебня гранитного (фр. 5...15 мм) | 1,25 | 50 |
| Итого: | 2,5 | 100 |

Стоимость приготовления 1 м³ серного бетона на основе ССО Норильского ГМК с учетом указанного состава и необходимых затрат по дополнительному подогреву составила 39,83 руб.

Расчет стоимости одной тротуарной плиты из обычного тяжелого бетона

серного бетона на основе ССО производили следующим образом:

Стоимость 1 м³ тротуарной плиты из тяжелого бетона на портландцементе в условиях Крайнего Севера составляет 112,68 руб. Тогда стоимость одной плиты на портландцементе ($C_{пл}$) составит:

$$C'_{\text{пл}} = V \times K_p \times C_{\text{пл}} = 0,0217 \times 1,009 \times 112,69 = 2,47 \text{ руб./шт.},$$

где V – объем плиты, м^3 ;

K_p – коэффициент расхода бетонной смеси, равный 1,009;

$C_{\text{пл}}$ – расчетная стоимость 1 м^3 плиты из бетона на п-цементе.

Расчетная стоимость 1 м^3 серного бетона на основе ССО цеха регенизации серы Норильского ГМК – 39,83 руб. Тогда стоимость одной плиты составит:

$$C_{\text{шт.б}} = V_{\text{пл}} \times K_p \times C_{\text{рбс}} + C_{\text{ф}} + C_{\text{сф}} + C_{\text{пф}} \times K_c \times K_{\text{рен}} = \\ = 0,0217 \times 1,009 \times 39,83 + (0,28 + 0,12 + 0,07) \times 1,8 \times 1,177 = 2,02 \text{ руб./шт.},$$

где V – объем плиты;

K_p – коэффициент расхода бетонной смеси, равный 1,009;

$C_{\text{рбс}}$ – расчетная стоимость бетона на основе ССО;

$C_{\text{ф}}$ – стоимость формирования плиты, равная произведению стоимости формирования 1 м^3 бетонной смеси на объем плиты:

$$C_{\text{ф}} = 12,9 \times 0,0217 = 0,28 \text{ руб.};$$

$C_{\text{сф}}$ – стоимость содержания формы, равная произведению стоимости содержания 1 м^3 полезного объема форм на объем одной формы:

$$C_{\text{сф}} = 5,4 \times 0,0217 = 0,12 \text{ руб.};$$

$C_{\text{пф}}$ – стоимость подогрева форм, равная произведению стоимости подогрева 1 м^3 формы на объем одной формы:

$$C_{\text{пф}} = 3,2 \times 0,0217 = 0,07 \text{ руб.};$$

K_c – северный коэффициент, равный 1,8;

$K_{\text{рен}}$ – коэффициент, учитывающий среднеотраслевую рентабельность и расходы по реализации конструкций, равный 1,177.

Расчет экономической эффективности применения тротуарных плит из бетона на основе ССО производился следующим образом.

Ввиду того, что затраты на укладку плит в сравниваемых вариантах одинаковы, они не рассматриваются. Сравнение производится по стоимости бетона и долговечности изделий. Стоимость плиты на портландцементе – 2,47 руб., из серного бетона – 2,02 руб. Прогнозируемая долговечность бетона

на основе ССО не менее чем в 2 раза превышает долговечность бетона на портландцементе.

Расчет экономической эффективности производился по формуле:

$$\Xi = C_1 - C_2 T_{ск}/T_{нк} = 2,47 - 2,02 \times 5/10 = 1,46 \text{ руб./шт.},$$

где C_1 – себестоимость строительной конструкции с исходным уровнем долговечности;

C_2 – расчетная (плановая) себестоимость конструкции повышенной долговечности;

$T_{ск}$ – долговечность старой конструкции 5 лет;

$T_{нк}$ – долговечность новой конструкции 10 лет.

Одна плита занимает площадь $0,31 \text{ м}^2$, поэтому экономический эффект на 1 м^2 пола составляет $4,71 \text{ руб./м}^2$.

6.2. Техничко-экономическая эффективность производства шлакополимерсерного бетона

Сметно-финансовый расчет себестоимости 1 м^3 шлакополимерсерного бетона выполнен на годовую производительность 10 тыс. м^3 (23560 т). Цены на сырье, топливо и другие затраты приняты 01.01.2000 г. Расчет себестоимости шлакополимерсерного бетона произведен для состава М 400 при следующем соотношении компонентов, мас. %: сера – 15, наполнитель – 24, песок – 19, щебень – 42:

Таблица 6.1

Сырье и материалы

| № | Материалы | Ед. изм. | Стоимость, тг/т | Годовой расход, т | Общая стоимость, тг |
|---|-------------------------------------|----------|-----------------|-------------------|---------------------|
| 1 | Фосфорный шлак (щебень) | т | 150 | 10010 | 1501500 |
| 2 | Отсев фосфорного шлака | т | 150 | 4540 | 681000 |
| 3 | Молотый фосфорный шлак | т | 750 | 5850 | 4387500 |
| 4 | Сера | т | 720 | 3600 | 2592000 |
| | Итого | | | | 9162000 |
| 5 | Транспортные расходы, 30% | | | | 2748600 |
| 6 | Вспомогательные материалы: эмульсол | т | 14333 | 1,2 | 17200 |
| | Итого | | | | 11927800 |

Таблица 6.2

Стоимость дизельного топлива, электроэнергии и воды

| № | Наименование | Ед. изм. | Стоимость един., тг | Годовой расход | Сумма |
|---|-------------------|----------|---------------------|----------------|----------|
| 1 | Дизельное топливо | т | 30000 | 302,35 | 9070500 |
| 2 | Электроэнергия | квт | 4,00 | 971850 | 3887400 |
| 3 | Вода | м | 7,50 | 120944 | 907080 |
| | Итого | | | | 13864980 |

Таблица 6.3

Заработная плата

| № | Должность | Штат. едн. | Кол. смен | Зарплата един., тг | Сумма, тг за год |
|----|-------------------------------|------------|-----------|--------------------|------------------|
| 1 | Директор | 1 | 1 | 16000 | 192000 |
| 2 | Начальник цеха | 1 | 1 | 15000 | 180000 |
| 3 | Сменный мастер | 1 | 2 | 12000 | 288000 |
| 4 | Бухгалтер | 1 | 1 | 11000 | 132000 |
| 5 | Кассир | 1 | 1 | 8000 | 96000 |
| 6 | Технолог | 1 | 1 | 14000 | 168000 |
| 7 | Дозировщик | 3 | 2 | 11500 | 828000 |
| 8 | Наладчик оборудования | 2 | 2 | 12000 | 576000 |
| 9 | Формовщик | 4 | 2 | 12000 | 1152000 |
| 10 | Лаборант | 1 | 1 | 7000 | 84000 |
| 11 | Рабочий склада сырья | 1 | 2 | 10000 | 240000 |
| 12 | Электросварщик | 1 | 1 | 13000 | 156000 |
| 13 | Водитель | 1 | 2 | 9500 | 228000 |
| 14 | Токарь | 1 | 1 | 13500 | 162000 |
| 15 | Электрик | 1 | 2 | 9500 | 228000 |
| 16 | Машинист-бульдозерист | 1 | 2 | 10000 | 240000 |
| 17 | Механик | 1 | 1 | 14000 | 168000 |
| | Итого: | | | | 5118000 |
| | Дополнительная зарплата (18%) | | | | 921240 |
| | Всего | | | | 6039240 |

1. Отчисления в социальный налог (30%) – 1811772 тг.
2. Пенсионный фонд (1%) – 60392,4 тг.
3. Цеховые расходы (20% от фонда зарплаты) – 1207848 тг.
4. Общецеховые и прочие расходы – 34912032 тг.

Таблица 6 4

Расчет себестоимости 1 т шлакополимерсерного бетона

| № | Наименование затрат | Сумма затрат, тг | |
|---|--------------------------------------|----------------------------------|---------|
| | | на весь объем, м ³ | 1 т |
| | Материалы и сырье | 11927800 | 506,27 |
| 2 | Топливо и энергия | 13864980 | 588,50 |
| 3 | Зарплата | 6039240 | 256,33 |
| 4 | Цеховые расходы | 1207848 | 51,27 |
| 5 | Отчисления в соцстрах | 1811772 | 76,90 |
| 6 | Пенсионный фонд | 60392 | 2,56 |
| 7 | Общезаводские и прочие расходы (10%) | 3491203 | 148,18 |
| 8 | Эксплуатация машин и механизмов | 5539898 | 235,14 |
| 9 | НДС (20%) | 7680560 | 326,00 |
| | Итого: | 51623693 | 2191,15 |

Таким образом, годовая экономическая эффективность применения полимерсерного бетона на основе шлаков фосфорного производства по сравнению с асфальтобетоном на основе битума марки БДН 60/90 (г. Уфа) и природных местных материалов, составит:

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \cdot A = (2741,98 - 2191,15) \cdot 23560 = 12977554,8 \text{ тг.}$$

где C_1 – себестоимость 1 т асфальтобетона, выпускаемого ДМСУ-12 (г. Тараз, цены 2000 г.);

C_2 – себестоимость 1 т шлакополимерсерного бетона;

A – годовая производительность (10000 м³) равна 23560 тонн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы показал, что серный бетон эффективно используется при изготовлении различных строительных конструкций и изделий.

Технология приготовления серного бетона незначительно отличается от производства асфальтобетона, поэтому на первом этапе внедрения целесообразно использовать стандартное оборудование асфальтобетонных заводов, укомплектованное необходимым нестандартным оборудованием.

Формование и уплотнение полимерсеробетонной смеси производят на стандартном оборудовании, которое необходимо подбирать в зависимости от технологических свойств смеси.

Отверждение отформованных изделий происходит при остывании смеси, за счет чего скорость набора прочности значительно выше, чем у цементных композиций, что позволяет сократить производственные помещения и повысить оборачиваемость оснастки.

Подбор составов полимерсерных бетонов необходимо производить в зависимости от заданных подвижности смеси и прочности бетона.

За счет того, что затвердевший бетон при нагреве до 140...150°C снова переходит в подвижное состояние, проектирование технологических линий следует проводить с учетом повторного формования с целью использования отбракованных изделий и организации безотходного производства.

Высокая прочность, водонепроницаемость, морозостойкость, химическая стойкость и другие свойства позволяют рекомендовать серные бетоны в первую очередь для изготовления строительных конструкций, эксплуатируемых в суровых климатических условиях и при воздействии агрессивных сред (дорожных и тротуарных плит, коллекторных колец, дренажных труб, фундаментов, базовых деталей станков и т.п.).

Целесообразно использовать полимерсерные бетоны для изготовления декоративно-художественных изделий и малых архитектурных форм.

В качестве сырья для изготовления полимерсерных бетонов необходимо использовать также серосодержащие отходы химических, нефтеперерабатывающих и других производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент США. Композиционный материал для декоративных целей. №25. – Оpubл. 09.03.1859 г.
2. Duecher W.W. Admixtures Improve Properties of sulphur. Cement // Chemical and metallurgical Engineering. – 1934. – Vol. 41, №11. – P. 583-586.
3. Chemical and metallurgical Engineering. – 1940. – Vol. 47, №1.
4. Мощанский Н.А., Патуров В.В. Конструктивные и химически стойкие полимербетоны – М.: Стройиздат, 1970. – 194 с.
5. Патуров В.В. Технология полимербетонов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
6. Патуров В.В., Путляев И.Е. Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты. – М.: Стройиздат, 1975. – 219 с.
7. Чернецки Л., Сандроллини Ф. Парадигмы в полимерных бетонах. // Бетон и железобетон. – 1999. – №3. – С. 27-38.
8. Орловский Ю.И. Полимерсерные бетоны // Применение серы и серосодержащих отходов в строительной индустрии. – Тез. докл. I Всес. конф. – Львов, 1990. – С. 3-5.
9. Михайлов К.В., Патуров В.В., Крайс Р. Полимербетоны и конструкции на их основе. – М.: Стройиздат, 1989. – 304 с.
10. Патуров В.В., Орловский Ю.И. Применение эффективных П-бетонов в машиностроении и строительстве. // Сб. тез. докл. – М.-Вильнюс, 1989. – С. 121-123.
11. Орловский Ю.И. Серные бетоны и цементные бетоны модифицированные серой. – Вып. 1, 2, 3. – Львов-Ужгород: Патент, 1989.
12. Патуров В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой / Обз. информ. Строительные материалы. – Сер. 7, Вып. 1. – М.: ВНИИИС Госстроя СССР, 1985. – 59 с.
13. Бороховский В.А., Салюк А.П. и др. Новый вид химической продукции – полимерная сера. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 40 с.
14. Агаджанов В.И., Михайлова Т.В., Орловский Ю.И., Манзий В. Экономическая эффективность применения серы для модификации бетонов // Бетон и железобетон. – 1984. – №10. – С.20-21.
15. Новицкий Н.В. Особенности оптимизации приготовления бетонных смесей. // Механизация строительства. – 1998. – №8. – С. 20-22.
16. Патуров В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И. Свойства и перспективы применения серного бетона // Бетон и железобетон. – 1985. – №5. – С. 16-17.
17. Das erste gemeinsame Kind / Eichler. Österreichische Bauzeit. – 1981. – №47. – S. 1687.

18. Проблемы развития технологии бетона в XXI веке. Risultati del congresso delle isole Lofoten sulla tecnologia del calcestruzzo per uno sviluppo sostenibile nel XXI secolo / Sakai K., Gjorv O.E. // *Ind. ital. cem.*, 1999. – 69 №6. – С. 508-517.
19. Патент №25074 США. – 1859.
20. Патент №1056032 ФРГ. – 1960.
21. Патент №1114301 ФРГ. – 1961.
22. Sulphur – based spray mortar allows fast construction // *Engineering News – Record*. – 1965. – Vol. 175 – №14. – P. 47.
23. Hutton S.G., Loov B.E. Hexural Behavior of Prestressed Partially Prestressed and Reinforced Concrete Beams // *ACJ Journal Proceeding*, 1966. – Vol. 63, 12. – P. 1401-1410.
24. Dale J.M., Ludwig A.C. Sulphur – Aggregate Concrete // *Civil Engineering*. – 1967. – Vol. 37. – 12. – P. 66-69
25. New Uses Sulphur-2 // *Symposium 173rd Meeting American Chemical Society New Orleans*. – 1977.
26. Ludwig A.C. Utilization of sulphur and sulphur Ores as Construction Materials in Guatemala UN // *Rep. N. TAO /GVA/ 4 July*. –14. –1969.
27. Dale J.M., Ludwig AC Sulphur coatings for mine Support // *Final Report U.S Dept of the Janitorial, Bureau of Mines, Southwest Research Institute*. – 11. – 3124. – Contract – №0211062. – 1972.
28. Ortega A., Pybezy-nski W., Ayad S., Ali W., Acheson A. The Ecol Operations Report by Minimum costi Housing Group // *Mac Giil University, Montreal, Canada*. – 1972. – P. 21-56.
29. Ortega A. Sulphur concrete's in the Arabian Desert // *Sulphur Reevrah anal Development*. – 1979. – 2. – P. 12-14.
30. Loov R.E., Vroom A.H., Ward M.A. Sulphur concrete – a new construction material // *Journal of the Prestressed Concrete Institute*. – 1974. – Vol. 19. №1. – P. 85-95.
31. *Proceedings of Sulphur – 81 an International conference on Sulphur*. – Calgary. Alberta, Canada. – 1981.
32. Malhorw V.M., Winer A. The use of asbestos fiber in Portland cements // *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*. – 1976. – №767. – P. 131-138.
33. *Advances in Chemistry Series, 140, American Chemical Society // New Uses Sulphur*. – Washington. – D.C. – 1975. – P. 55-74.
34. Dutruel F., Zehoir *Proceedings of symposium on New Uses for sulphur and Pyrites // Madrid Symposium – The sulphur Institute*. – 1976. – P. 166.
35. Minke G. Schwefelbeton – Experimente mit einem neuen Baustoff // *Deutsche Bauzeitschrift*. – 1978. №10. – P. 1385-1388.

36. Sulphur concrete's Go commercial // Sulphur Institute Journal. – 1976. – Vol.12, №2. – P. 2-4.
37. Thoulou N. Sulphur Impregnational Conference on Sulphur. Symposium on the New Uses for Sulphur and Pyrites. – Madrid, May 1976.
38. Jerry I.W. Sulphur cements: coating anal concrete's a joining momentum // Sulphur. – 1976. – №127. – P.43-45.
39. Sulphur concrete – golden opportunity // Constr. Prod. – 1984. 27. – № 1. – P. 38.
40. Parrett Frederick, Gurrell Brian Robert. Sulphur cement, sulphur concrete's, preparation and use. Season Chemical Develop Ltd
41. Vroom A.H. Sulphur Concrete a new material for Arctic Construction. – «Proceedings of an International Conference». St. Jovite, Quebec. – Canada, Sept. 27-Oktober 1, 1976. – P. 35-41.
42. Mc Bee W.C., Sullivan T.A. Development of specialized sulphur concrete's // Rept. Inwest. Bur. Miner U.S. Dep. Inter. – 1979, №8346. – P. 22.
43. Vroom A.H. Sulfurcrete Another option in the energy / Materials picture // Military Engineering. – 1979. 71. – №462. – P.250-252.
44. Vroom A.H. Sulfurcrete wins commercial acceptance // Sulphur Research and Development. – 1979. – №28. – P.15-19.
45. Dagani R. Sulphur concrete offers corrosion resistance // Chemical and Engineering News. – 1980. – 58. № 39. – P.45.
46. Svavelbetong – ett bulgier byggmaterial // Bowing, Byg-gindustries. – 1981, №22, P. 24.
47. Патент США. Состав серного бетона и способ производства изделий на его основе / Р.П. Террел – №4. – Оpubл. 17.03.1981.
48. Sulphur products plant has gone into production // Oilweek. – 1981. – Vol. 32. – P.31-34.
49. Sullivan T.A., Mc.Bee W.G. Bumpiness develops improved sulphur concrete's // Sulphur Institute Journal, 1976. – 12. – №1. – P. 6-8.
50. Ho I.L.K., Woodhams R.T. Fracture tongues of fiber reinforced sulphur concrete // Journal of the American Concrete Institute. – 1982. – №4. – P. 288-295.
51. Head W.J., Scan Min-Fu Fly Sulphur concrete // Tarnish. J. ASCE, Proc. Amer. Soc. Caw Eng. 1981. – 107. – №3. – P. 345-363.
52. Tewfek Monear Joined Basic properties of Sulphur – sand composites with and without fillers // Arabian J. Sei and Eng. – 1982. – 7. – №1. – P. 21-25.
53. Funke R.H., Mc. Bee W.C. An Industrial Application of sulphurs Concrete. – «Sulphur»: New Sources and Uses. Symp. Washington, DC, 1982. – P.195-208.
54. Capes Philip Concrete advances in the technology of cement // Process End. – 1983. – 64. – №11. – P. 41-43.

55. Mc. Bee W.C., Sullivan T.A, Jong B.W. Industrial evaluation of sulphur concrete in corrosive environments // Rept. Invest. Bur. Mines U.S. Dep. Inter. - 1983. - №8786. -- p.15.
56. Pickard Scott S. Sulphur concrete at AMAX nickel - a projects case history. *Concr. Int., Des and Constr* - 1984. - №10. - P. 35-41.
57. Волгушев А.Н. Серное вяжущее и композиции на его основе // Бетон и железобетон. - 1997. - №5. - С. 46-48.
58. Sliver Paul, Peng Y. Ben, Bunnell L., Rog., Peeler David K., Turner Paul J. Применение серного полимерного цемента для герметизации остеклованных отходов. Sulfur polymer cement as a Hanford low - level waste glass matrix encapsulate // *Abstr. Mater. Res. Soc. Fall Meet., Boston, Mass., Nov. 27 - Des. 1., 1995.* - С. v 23.1.
59. Патуроев В.В., Орловский Ю.И. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой // *Обз. инф. Строительные материалы.* - М.: ВНИИС, 1980. - С. 9-18.
60. Shrive H.G., Gillott I.E. Iordam I.S., Loov R.E. Freeze thaw durability of sulphur concrete's. - *Proceedings of Sulphur 82. An International Conference on Sulphur. Canada. May 1981. Calgary*
61. Sullivan T.A., Mobes W.C. - *Development and Testing of Superior Sulphur Concrete-Rept, Invest. Bur. Mines US Dep. Inter. 1976.)*
62. Орловский Ю.И. Технология изготовления и свойства серного бетона // *Известия Вузов. Строительство и архитектура.* - 1986. - №12. - С. 50-54.
63. Ивашкевич Б.П. Трещиностойкость серных мастик и бетонов на их основе // *Применение эффективных П-бетонов в машиностроении и строительстве: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. Октябрь 1989 г. - Вильнюс.* - 1989. - С. 127-129.
64. Еремина В.А. Легкие бетоны на серном связующем для полов производственных и сельскохозяйственных зданий // *Автореф. дис. канд. - М., 1988.* - 21 с.
65. *Corrosion - resistant concrete developed. Building. P. 78. 1983. No 7393.*
66. Cregor R., Hackl A. A new approachito sulphur concrete. *New Uses of Sulphur* - 2 Sumpos, 173 rd Meet. Amer. Chem., Sos. New Orleans.
67. Nishi Seiya, Mizukami Kunio, Tanade Macato, Imai Tomohiro. *Properties of sulphur concrete // Onoda kenku Xokoky. I. Res. Onoda Cem. Co. - 1983. 35. No 1. P. 30-39.*
68. Mizukami Kunio, Tanishima Tadahiko, Tanabe Masato. *Properties of sulphur mortar and its application. - «Rev. 38 Gen. Meet. Cem. Assos. Jap. Techn. Sess., Tokio, 15-17 may 1984, P. 398-401.*
69. Nichi Seiyo, Mazukami Kuio, Tanabe Masato, Imai Tomohiro, *Properties of sulphur concrete. - «Review 37» Gen. Meet. Cem. Assos. Jap. Tech. Sees., To-kyo, 1983, P. 265-268.*

70. Gillott I.E., Iordaan L.I., Loov R.E., Shrive N.S. Studies of Sulphur concrete's made with different aggregates. Int. Sulphur 82a Conf. Pros. London. 1982. 14-17. P. 45-49
71. Орловский Ю.И., Труш Л.Е., Юрьева Е.В. Исследование свойств модифицированных серных вяжущих // Известия Вузов. Строительство и архитектура. – 1985. – №4. – С. 66-69.
72. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне / Под. ред. В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
73. Орловский Ю.И. Основные направления в области применения серы в строительстве. Серополимербетоны // Разработка технологических рекомендаций по исследованию и комплексному использованию природных материальных ресурсов при производстве строительных материалов и изделий / Под ред. И.С. Солонинко. – Львов. – 1988. – С. 3-8.
74. Орловский Ю.И. Исследование технологии изготовления и свойств бетонов с применением серы и отходов серного производства // Повышение долговечности промышленных зданий и сооружений за счет использования полимербетонов: Тез. докл. Всесоюз. конф. – Ташкент. – 1978. – С. 170-171.
75. Shrive N.G., Gillot I.E., Loov R.E. The potential and properties of sulphur concrete's: Sulphur: New Sources and Uses. Sump. 181 St. ACS Nat. Meet., Ga., D.C. 1982. P. 137-154.
76. Canadian consider Sulphur concrete // Sulphur Inst. I. – 1973. P. 6-7.
77. Орловский Ю.И., Дулеба М.Т., Ивашкевич Б.П. Повышение огнестойкости конструкций и изделий из бетона с добавкой серы // Пути повышения огнестойкости строительных материалов и конструкций: Материалы семинара. – М. – 1982. – С. 116-118.
78. Патуроев М.В. Разработка оптимальных составов серных бетонов и влияние тепловых и огневых воздействий на их свойства // Автореф. дис. канд. – Л., 1989. – 22 с.
79. А.С. 1265175 СССР. Строительная композиция. // Манербаева Ф.Д., Оспанова М.Ш. и др. Опубл. 26.06.1984.
80. Никитин А.Е. Серные бетоны на основе серосодержащих отходов промышленного производства // Автореф. дис. канд. – М., 1989. – 23 с.
81. Орловский Ю.И. Бетоны и изделия на основе серосодержащих отходов // Бетон и железобетон. – 1990, №1. – С. 24-26.
82. Орловский Ю.И., Семченков А.С., Записоцкий П.В. Мастика и бетон на основе серосодержащей известковой руды // Проблемы развития транспортных и инженерных коммуникаций. – 1997, №1. – С. 47-50.
83. Мацарин И.А., Оглинда В.В. и др. Опыт экспериментально-промышленного производства серных композиционных строительных материалов //

- Эффективные композиты, конструкции и технологии. – Воронеж: ВИСИ, 1991. – С. 139-142.
84. Янковский Н.Н., Островская А.И., Литовченко Н.И., Козлова О.Ю. и др. Состав для серных бетонов / Патент №2088549. – Россия, – МКП⁶ С 04 В 28/36. – 1997, Бюл. №24.
85. Пунагин В.Н., Руденко Н.Н., Рябошапка А.Н. Эффективный бетон на основе отходов промышленного производства // Использование вторичных ресурсов и местных материалов в сельском строительстве: Материалы Всесоюзной научно-технической конференции. – РСФСР: Знание. – С. 45-46.
86. Rittenhouse P.A. – Mining Eng., 1979, v. 26, №2, P. 121.
87. Tsunoda Suketoshi. – Kagakuto kogyo.Chem. and Ind., 1975. – Vol. 28, № 4, – P. 235.
88. Meyer B. Sulphur, Energy and Environment. Amsterdam – Oxford New-York. Elsevier, Scientific Publishing Company, 1977. 448 p.
89. Пунагин В.Н., Руденко Н.Н. Эффективный серный бетон на основе отходов // Строительные материалы и конструкции. – 1990. – №4. – С.11-12.
90. Перспективы расширения производства попутной серы. Тез. докл. на 1-ом Всес. сов. – М.: НИИТЭХИМ, 1978. – 48 с.
91. Еремина Г.Ф., Менковский М.А., Добросельская Н.Г. Получение элементарной серы из металлургических газов за рубежом. // Обзорная информация. ЦНИИцветмет экономики и информации. 1981. – С. 37.
92. Волгушев А.Н., Шестеркина Н.Ф. Производство и применение серных бетонов. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1991. – 50 с.
93. Егошин В.Ф. Геологические критерии и прогноз перспектив сероносности Чу-Сарысуйской депрессии // Автореф. дис. канд. – Алма-Ата, 1981. – 26 с.
94. Егошин В.Ф., Новиков Е.Г. Чу-Сарысуйская перспективная сероносная область. // В кн. Строение и закономерности размещения сероносных месторождений СССР. – Киев: Наукова думка, 1979. – С. 282-291.
95. Майер Р. Сера – сырье будущего // Будущее науки. – 1982. – Вып. 15. – С. 135-142.
96. The ELF aguitaine sulphur asphalt. Dulont C. IXTX IRF Wozld meet. Stockholm 1-5 June 1981, s. 4. Road matter and constructions S. 1 s.a. 1987, P. 194.
97. Патент №4293463 США, МКП С 08 К 3/06. Серные цементы, способ их получения и серные бетоны на их основе / Алэн Х. Врум США. – 4 с. ил.
98. Meyer B., Gouterman M., Jensen D. Advances in Chemistry // Series, Washington. 110, Sulphur Research. Trends. 1972.
99. Анохин В.В. Непредельные соединения // Химия и физико-химия полимеров / Под ред. В.В. Анохина. – Киев. – 1971. – 370 с.

100. Patent No 4.376.830. USA. Sulphur cement aggregate-organosilane compositions and methods for preparing United States / Edward L., Nimer. San Rafael. (USA) – Mar 15, 1983. – 8 p.
101. Пашенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы / Под ред. А.А. Пашенко. – Киев: Вища школа, 1975. – 430 с.
102. Заявка 2634852 ФРГ, МКИ С 04 В 19/06. Серный цемент/ Майер З. ФРГ. – 5 с.:ил.
103. Ms. Bee William C., Sullian Thomas A. Modified sulphur cement, USA Department of Commerce. Pat. 4391969 C 08 G 75/16 1983.
104. Curell B.R., Parrett F.W. Sulphur materials-chemistry in Canada. 1981, v. 33. No 8. P. 22-25.
105. Семенченко В.К., Солдатова Е.Д. Полимеризация серы // Коллоидный журнал. – 1964. – №28. – С. 77-81.
106. Менковский М.А., Яворский В.Т. Полимерная сера // Технология серы / Под ред. Лебедевой И.В. – М.: Химия, 1985. – 328 с.
107. Anani A.A., Halasa A.F. New Approashes and Technigues to Sulphur plasticization and Fire retardation: Preceedings of Sulphur an Internationalen Conference on Sulphur. – 1981. P. 213.
108. Berry E.E., Soles I.A. and Malhotra V.M. Leaching of Sylphur and Calcim from Sylphur – Infiltrated Concrete bu Alkaline and Neutrol Aqueous Medie //Cem. Concr. Res. – 1977. No 7. P. 185.
109. Ludwig A.G., Dale J M. Fire retarding elemental sulphur // Journal of Materials. – 1967, vol. 2. – №1. – P. 1-31.
110. Braune H., Moller O. – «Zeitschrift fur Naturforschung». – 1954. – 9A. – P.210-217.
111. The use sulphur in concrete // Sulphur. – 1982. – №161. – P.32-34.
112. Smidt R.L. Sulphur Concrete in Narth Amerika. – Calgari, 1981.
113. Ellis C. The Chemistry of Synthetic Resins. Vol. 2. – Reinhold. New-York, 1935.
114. Патент KZ (A) (11) №6849. Гидроизоляционная композиция // Сулейменов Ж.Т., Оспанова М.Ш., Карабаев Н.Т.
115. Пред. патент KZ №8931. Вяжущее. // Сулейменов Ж.Т., Оспанова М.Ш., Карабаев Н.Т., Игликов А.А. Оpubл. 15.05.2000.
116. А.С. 1248990 СССР. Композиция для изготовления строительных изделий и конструкций. // Манербаяева Ф.Д., Оспанова М.Ш. и др. Оpubл. 8.04.1986.
117. А.С. 1323542 СССР. Сырьевая смесь для изготовления строительного материала. // Манербаяева Ф.Д., Оспанова М.Ш. и др. Оpubл. 11.10.1984.
118. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

119. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
120. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. О некоторых закономерностях адсорбции макромолекул из растворов // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27, №2. – С. 217-223.
121. Ходаков Г.С. Основные методы дисперсного анализа порошков. – М.: Стройиздат, 1968. – 199 с.
122. Владимирова Л.А. Исследование фазового состава и структуры шлака при производстве фосфора // Шлаки фосфорной промышленности / Под ред. Л.А. Владимировой. – Челябинск, 1976. – С. 48-57.
123. Шорманова З.Б. Исследования в области вяжущих материалов и бетонов // Строительные материалы из местного сырья и отходов промышленности Казахстана / Тр. ин-та ВНИИСтрэм, 1981. – Вып. 17. – С. 56-69.
124. Сулейменов С.Т. Комплексное использование фосфорных шлаков для производства строительных материалов // Комплексное использование минерального сырья. – 1979. – №5. – С. 4-7.
125. Сулейменов С.Т., Куатбаев К.К. Строительные материалы на основе бесцементного вяжущего из гранулированного электротермофосфорного шлака // Строительные материалы. – 1980. – №9: – С. 25-28.
126. Абзгильдин Ф.Ю. Фосфатные и силикатные материалы из отходов промышленности // Строительные материалы. – 1979. – №5. – С. 20-24.
127. Производство фосфора и карбида кальция в СССР и за рубежом // Обзор инф. Серия: фосфорная промышленность. – 1983. – №21. – 15 с.
128. ТУ – 65 280-79. Щебень из шлака фосфорного производства. – Киев: Изд-во КИСИ. – 1979. – 14 с.
129. Юлдашев А.М., Кан П.Х. Опыт применения шлакощелочных мелкозернистых бетонов на барханных песках для конструкций жилых и общественных зданий // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции / Под ред. П.Х. Кан. – Киев. – 1979. – С. 161-162.
130. Попов Ю.М., Полякова В.И., Стрельникова В.Я. Изучение возможности использования местного сырья для производства шлакощелочных бетонов // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции / Тез. докл. II Всесоюз. науч. конф. – Киев. – 1984. – С. 77-78.
131. Крыжановская И.А., Гальчинецкая Ю.Л., Зильберман Л.Х. и др. Строительно-технические свойства цемента с добавкой электротермофосфорного шлака // Цемент. – 1976. – №12. – С. 8-9.
132. Крыжановская И.А., Киряева Э.Е., Гальчинецкая Ю.Л. Применение электротермофосфорных шлаков в производстве цемента. – М.: ВНИИСтрэм. 1978. – 55 с.

133. А.с. 216498 МКИ³ С 04 В 7/14. Сульфатно-шлаковое вяжущее / Аяпов У.А., Паримбетов Б.П., Архабаев С. СССР. – 4 с.
134. Афанасьев Н.А. О состоянии производства и потребления шлаков ДЗДС // Использование шлаков, получаемых при электротермической переработки руд месторождения Каратау Каз. ССР, для изготовления строительных материалов и изделий / Под ред. Н.А. Афанасьева. – Алма-Ата. – 1975. – С. 15-18.
135. Ермаков Г.И. Опыт использования заполнителей для бетонов из электротермофосфорных шлаков и зол ТЭС // Строительные материалы. – 1983. – №5. – С. 15-18.
136. Мурашкин Г.В., Яворский И.Д., Зикеев Л.Н. Опоры осветительной и контактной сетей из бетона на шлаке фосфорного производства // Бетон и железобетон. – 1984. – №12. – С. 27-28.
137. Новопащин А.А., Ермаков Г.И. Свойства бетона на фосфорном щебне // Повышение долговечности конструкций водохозяйственного назначения // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. – Ростов-на-Дону, 1981. – С. 82-83.
138. Косов А.А., Стебакова И.Я. Эффективность использования фосфорных шлаков для получения строительных материалов // Строительные материалы. – 1978. – №11. – С. 7-9.
139. Чистяков Б.З. Использование отходов промышленности в строительстве. – Л.: Наука. – 1977. – 114 с.
140. Лопатин В.В. К минералогии томасовских шлаков // Тр. института / Институт геологических наук АН СССР. – 1939. – Вып. 20. – №6. 35 с.
141. Illner M. Chemis der Erde. – 1982. – Р. 271.
142. Владимиров Л.А. Фазовый состав и структура шлаков при производстве желтого фосфора // Строительные материалы из металлических шлаков / Под ред. Л.А. Владимировой. – Челябинск, 1965. – С. 286-293.
143. Структура и электрофизические свойства серы /Обз. НИИТЭХИМ. – М., 1983. – 32 с.
144. Физико-химические свойства серы / Обз. НИИТЭХИМ. – М., 1985. – 40 с.
145. Бусев А.И., Симонова Л.Н. / Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – С. 14-16.
146. Meyer B. – «Chemical Reviews». – 1976. – 76, №3. – Р. 361-388.
147. Анохин В.В. Химия и физико-химия полимеров // Киев: Вища школа. 1971. – 370 с.
148. Meyer B., Gouterman M., Jensen D., Oommen T.V., Spritzer K., Streyer-Hansen T. Advances in Chemistry Series, Washington, 110, Sulphur Research Trends. – 1972.
149. Meyer B., Spitzer K. – «J.Phys.Chem.», 1972, 76. – Р. 2274.
150. Schmidt M., Wilhelm E. – «J.Chem.Soc.D.». – 1970. – Р. 17.

151. Schmidt M. – «Chem.Z». – 1973, 7. – P. 11.
152. Meyer B. – «Chemical Reviews», 1964, 64, №4, P. 429-451.
153. Markov V.V, Melichova L.G., Eliseev A/A/ Preprint of XXIII IUPAC international Symposium on Macromolecules, Madrid, 1974, v. 2, №3, P. 2-12.
154. «The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds». – Part 1,2,3, (Ed. by Karchmer J.H.) New York-London-Sydney Toronto, Wiley Interscience, 1970, 1971, 1972
155. Гитис М.Б., Михайлов П.Г. // Акустический журнал. – 1967, 13. – №2. – С. 94-296.
156. Pearce J.H.K. – CiM Bulletin, v. 68, №756. – 1975. – P. 129.
157. Bor P. – Chemicke Listy. – 1975, v. 69, №3. – P. 276.
158. Мелихова Л.Г. Исследование влияния условий получения полимерной серы на ее структуру и свойства как агента вулканизации // Автореф. дис. канд. – М.: МИТХТ, 1974. – 19 с.
159. А.С. №1574573 СССР. Способ изготовления строительных изделий. / Диденкул А.С., Мацарин И.А., Фиговский О.Л. и др. МКИ⁵, С 04В 28/36. – 1990. – Бюл. №24.
160. Jasuhiko Ito. – Koraky Chemistry (Jap.), 1978, v. 33, №1, P. 73.
161. Baur M.E., Horsma D.A. – J. Phys. Chem., 1974, №16, P. 1670.
162. Erametsa Suomen kemistilehti, 1963, №12, P. 214-216.
163. Davis R.E. – «J. Am. Chem. Soc.», 1958, 80, 3565.
164. West E. – «J. Am. Chem. Soc.», 1959. – 81. – P. 29.
165. Feher F., Hellwig E. – «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1958. – 29. – P. 63.
166. Семенченко В.К. Кристаллизация полимерных систем // Коллоидный журнал. – 1962. – №24. – 323 с.
167. Семенченко В.К., Солдатова Е.Д. // Коллоидный журнал. – 1966, №28. – 726 с.
168. Gerdner D., Fraenkel G. – / «J.Amer.Chem.Soc». – 1954. – 76, 5891.
169. Gerdner D., Fraenkel G. / «J.Amer.Chem.Soc», 1956. – 78. – 3279-3288.
170. Pinkus A., Piette L. – / «J. Phys.Chem». – 1959. – 63. – 2086.
171. Radford H., Riel F. – / «J.Chem.Phys». – 1966. – 33. – 774.
172. Poulis J., Massen C., Leeden P. – / «Trans.Faraday. Soc». – 1962. – 58. – 174
173. Poulis J., Derbyshire W. – / «Trans. Faraday Soc.». – 1963. – 39. – 55.
174. Poulis J., Massen C – / «Nature». – 1965. – 206. – 506.
175. Патент ФРГ №1018031. – 1957.
176. Патент США №2947614.
177. Заявка Великобритании №771340. – 1959.
178. Заявка Франции №1120493, 1960.
179. Заявка Японии №67 – 17813. – 1962.
180. Заявка Японии №44-5694. – 1969.

181. Пат. США №460365. – 1949.
182. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – Москва: Россия, Стройиздат, 1970. – 512 с.
183. Джонс Р., Фэкзоару И. Неразрушающие методы испытания бетонов. – М.: Стройиздат, 1974. – 295 с.
184. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы измерения вязкости и физико-механических характеристик материалов. – М.: Машиностроение, 1967. – 272 с.
185. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир. – 1972. – 337 с.
186. Powell R.E., Eyring H.I.I. Am. Chem. Soc. No 65. – 1943, P. 648.
187. Оспанова М.Ш., Жугинисов М.Т., Нурпейсов С.К. Использование фосфорного шлака в технологии изготовления специальных бетонов // Строительство. Известия вузов СНГ. – Новосибирск: НГАС, 1996. – №4. – С 59-60.
188. Манербаева Ф.Д., Чердабаев А.Ш., Оспанова М.Ш., Воликов В.И. Влияние фосфорного шлака на структуру и свойства серосодержащих композиций // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата: Наука, 1985. – №7. – С. 78-81.
189. Вайнштейн Б.К. Методы структурной кристаллографии // Современная кристаллография. – М.: Наука, 1979. – 273 с.
190. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Химия, 1981. – 343 с.
191. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Наука, 1961. – 218 с.
192. Китайгородский А.И. Рентгено-структурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – Л.: Химия, 1952. – 308 с.
193. Манербаева Ф.Д., Оспанова М.Ш., Воликов В.Н. Особенности технологии серополимербетонов на основе вторичного сырья химической промышленности // В кн.: Новые формы, виды модификаций серы и серной продукции. / I Всесоюзная конференция. – Львов, 1988. – С.14-15.
194. Сулейменов Ж.Т., Оспанова М.Ш., Жугинисов М.Т., Жолдасова Ш.А. Физико-химические свойства серы и композиции на ее основе // Поиск. – Алматы: МО РК, 1996. – №2. – С. 29-31.
195. Манербаева Ф.Д., Оспанова М.Ш. Исследование коррозионной стойкости шлакосеробетона // Строительство и архитектура. Известия вузов. – Новосибирск, 1989. – №6. – С. 60-63.
196. Волгушев А.Н., Еткин Н.В., Патуроев М.В. Свойства, технология и области применения полимерсерных бетонов // Цветная металлургия. – М.: ЦНИИ цветной металлургии, 1986. – №8. – С. 53-55.
197. Голстогузов В.Б. Неорганические полимеры. – М.: Наука, 1967.

198. Рулли А., Тедер Х. Форма и характер зерен кварцевого песка в зависимости от способа помола и их влияние на фракционный состав при воздушной сепарации. / Тр. НИИСиликатабетона. – Таллин, 1971.
199. Рулли А. Исследование реакционной способности кварцевого песка в зависимости от способа помола. / Тр. НИИСиликатабетона, №6. – Таллин, 1971.
200. Энциклопедия неорганических материалов. Т.1. – Киев: Главная редакция УСЭ, 1977. – С. 26.
201. Орловская Е.В. Исследование свойств и коррозионной стойкости серного бетона в условиях эксплуатации калийных производств / Дис. канд. – Харьков: ХИСИ, 1994. – 207 с.
202. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
203. Добромиров А.Б., Хомяков И.В. Модифицированные серные композиты // Современные проблемы строительного материаловедения / 2 Акад. чтения Рос. акад. архит. и строит. наук. – Матер. Междунар. науч.-техн. конф. – Казань, 1996. – С. 62-63.
204. Патент США №442658, опубл. 17.01.84. Фибросерные бетоны.
205. Патент Японии №55-49024, опубл. 09.12.80. Бетонная смесь, содержащая серу.
206. Патуроев В.В. Полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
207. Временная инструкция по технологии изготовления серных бетонов. РД 65.80-85. – М., 1985. – 22 с.
208. Патуроев М.В. Влияние модификаторов на прочность, хрупкость и трещиностойкость серных бетонов / Применение серы и серосодержащих отходов в строительной индустрии. – Тез. докл. 1 Всес. конф. – Львов, 1990. – С. 16-17.
209. Шевченко В.И. Энергетический подход к оценке вязкости разрушения цементного камня и бетона // Бетон и железобетон. – 1985. – №1. – С. 35-36.
210. Вознесенский В.А. Статистические решения в технологических задачах. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1968. – С. 14-17.
211. Адлер Ю.П., Маркова Е.В. Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 107 с.
212. Налимов В.В., Чернова Н.Н. Статистические методы планирования экспериментальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 340 с.
213. Вознесенский В.А., Трофимов Л.Е. Особенности математического моделирования технологических смесей композитов. // Современные методы оптимизации композиционных материалов / Под ред. Л.Е. Трофимова. – Киев, 1983. – 109 с.

214. Дерий Ю.И., Мошкин В.Н. Анализ способов подбора состава полимрбетона // Вопросы повышения качества сельскохозяйственного строительства / Под ред. В.Н. Мошкина. – Саратов, 1981. – С. 21-28.
215. Построение линий равных значений. Программа для ЭВМ «Наири – 2». – Челябинск, 1979. – 19 с.
216. Фридман В.В. Статистический метод в исследовании состава полиэфирного полимербетона // Строительные материалы. – 1970. – №6. С. 28-29.
217. Баженов Ю.М. Использование математических моделей // Способы определения состава бетона различных видов / Под ред. Ю.М. Баженова. – М., 1975. – С. 28-29.
218. Налимов В.В. Теория эксперимента. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 9-20.
219. Куприянчик А.А., Нелаева В.И. Расчет состава асфальтобетона с применением ЭВМ // Тр. Белорусского политех. ин-та, 1980. – Вып. 7. – С. 122-125.
220. Гусев Б.В., Зазимко В.Г., Осипов Б.А. Использование метода планирования экспериментов при корректировке состава бетона. // Тр. НИИЖБ. – 1971. – Вып. 4. С.125-150.
221. Грушко И.М., Лещанский Б.А., Пузырева Н.П. Подбор и оптимизация составов тяжелого бетона // Строительство и архитектура. – 1981. – №3. – С. 77-81.
222. Соркин Э.Т. Методика и опыт оптимизации свойств бетона и бетонной смеси. – М.: ЦНИПЭИОМТПС Госстрой СССР, 1975. – 51 с.
223. Баженов Ю.М., Вознесенский В.А. Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
224. Рекомендации по применению методов математического планирования эксперимента технологии бетона. – М.: НИИЖБ, 1982. – 38 с.
225. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Рототабельные планы второго порядка // Планирование эксперимента в химической технологии / Под ред. Н.Д. Коваля. – Киев, 1976. – С. 109-119.
226. Патуроев В.В. Руководство по подбору составов тяжелого бетона. – М.: НИИЖБ Госстройиздат, 1979. – 117 с.
227. Производство серного бетона на стройплощадке. On – site sulphur concrete / Sulphur. – 1990. – №211. – С. 10-11.
228. Мацарин И.А. Плиты из серных композиционных материалов // Строительные материалы и конструкции. – 1988. – №3. – С. 11-12.
229. Мацарин И.А. Серокомпозит – коррозионно-стойкий и высокопрочный строительный материал на основе серы и отходов промышленности / Мацарин И.А. ИЛ: МолдНИИИТИ; №87-43.

230. Хрулев В.М., Горетый В.В., Газаматов В.Г. Антикоррозионная защита серой строительных изделий из бетона и древесины. – Алма-Ата, 1988. – 50 с.
231. Борисов Б.И. Окислительная коррозия и изыскание материалов стойких в некоторых окислительных средах // Автореф. дис. канд. – М., 1965. – 18 с.
232. Борисов Б.И. О свойствах серных цементов и модификаций на их основе // Инф. сб. техника защиты от коррозии. – 1964. – №2. – С. 19-22.
233. Mellor I.W. A comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical chemistry London. v. 3. 1928.
234. Сулейменов С.Т., Вернер В.Ф., Орлова Л.Г., Абдувалиев Т.А. Фосфорные шлаки – сырье для стекол и стеклокристаллических материалов. – Алма-Ата: Наука, 1976. – 212 с.
235. Угорец М.З., Букетов Е.А., Растамбеков К.Т. О термических превращениях в элементарной сере // Термические превращения в технологии цветных и редких металлов / Под ред. Е.А.Букетова. – Алма-Ата, 1970. – С. 45-53.
236. Орловский Ю.И., Манзий В.П. Исследование свойств бетонов, пропитанных расплавом серы // Известия вузов / Строительство и архитектура. – 1980. – №1. – С. 78-81.
237. Мокрицкий К.И. Повышение коррозионной стойкости бетонных труб пропиткой расплавом серы // Автореф. дис. канд. – Ростов-на-Дону, 1985. – 21 с.
238. Джаши Н.А. Химическое взаимодействие продуктов гидратации цемента с расплавленной серой в процессе пропитки мелкозернистого бетона // Вопросы механики и технологии сборного железобетона, применяемого для железнодорожного строительства / Под ред. Джаши Н.А. – Днепропетровск, 1981. – С. 81-86.
239. Берг О.Я., Хубова Н.Г., Щербаков Е.Н. Разрушение контакта между заполнителем и раствором при сжатии бетона // Строительство и архитектура. – 1972. – №8. – С. 24-26.
240. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1979. – 387 с.
241. Сеськин И.Е. Свойства виброгидропрессованного бетона на щебне из фосфорного шлака // Бетон и железобетон. – 1985. – №11. – С. 22-23.
242. Ермаков Г.И. О плотности бетона на щебне из шлака фосфорного производства // Бетон и железобетон. – 1983. – №9. – 37 с.
243. Орловский Ю.И., Рачинский В.Н., Маргаль И.В. Свойства и перспективы применения серного стеклофибробетона. // Изв. вузов. Строительство. – 1994. – №9/10. – С. 43-47.

244. Орловский Ю.И., Маргаль И.В., Семченков А.С. и др. Усталостная прочность серных бетонов. // Бетон и железобетон. – 1998. – №2. – С. 6-9.
245. Руководство по применению и технологии изготовления серных и полимерсерных мастик и бетонов в строительстве. – Львов: УОП ЛПИ, 1994. – 32 с.
246. Рекомендации по изготовлению стеклофибробетона на основе серного связующего. – Львов: ЛИКЦ «Строитель», 1993. – 32 с.
247. Бунин М.В., Грушко И.М., Ильин А.Г. Структура и механические свойства дорожных цементных бетонов. – Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1968. – 200 с.
248. Серенсен С.В. Усталость материалов и конструкций. – Киев: Наукова думка, 1985. – 236 с.
249. Горчаков Г.И., Капкин М.М. и др. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. – М.: Стройиздат, 1965. – 407 с.
250. Стольников В.В. Исследование по гидротехническому бетону. – М.-Л.: Стройиздат, 1962. – 147 с.
251. Шестоперов С.В. Долговечность бетона транспортных сооружений. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 77-86.
252. Рекомендации по испытаниям бетонов и растворов для тонкостенных конструкций на водонепроницаемость. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – 12 с.
253. Горчаков Г.И., Лифанов И.И., Терехин Л.Н. Коэффициенты температурного расширения и температурных деформаций строительных материалов. – М.: Изд-во комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1968. – 168 с.
254. Орловский Ю.И., Семченков А.С., Записоцкий П.В., Рашинский В.Н. Термические свойства и совместимость серных бетонов с арматурой // Бетон и железобетон. – 1995. – №6. – С. 6-9.
255. Орловский Ю.И. Бетоны, модифицированные серой // Дис. докт. – Харьков: ХИСИ, 1992. – 529 с.
256. Mc.Bee W.C., Sullivan T.A. and Jong B. Sulfapav: identifiable sulfur concrete materials for corrosive environments. «Rept. Invest. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter.» 1984, n.8905. – 14p.
257. Ohshio Akika, Mazuka-mi Kunio, Kato Yasuyoshi, Tanishima Tadahiko, Nakamuro Hidemi. Свойства и области применения серного бетона. – Opoda kenku Hokokyu. – «Journal Res. Opoda Cem. Co.», 1985, 37, n.113, P.40-56.
258. Sulphur concrete. – «Consult. Eng.», 1978, 42, n.3, P.41-42.

259. Sulphurcrete. The first commercial sulfur concrete. A technical brief. Sulphurcrete products inc. Calgary, Alberta.
260. Terry I.M. Sulphur cements coatings and concrete's are gaining momentum. – «Sulphur», 1976, n.127, P.43-45.
261. Room A.H. Sulphurcrete. Another option in the energy materials picture. – Millet. Eng., 1979, 71, n.462, P.250-252.
262. Родионова А.А. Кислотоупорный серобетон. – В сб.тр. «Строительные материалы из местного сырья». – Алматы, НИИСТРОМ-ПРОЕКТ. 1996. – С.230-234.
263. W.C., Sullivan T.A., Jong B. – «Rept.Invent.Bur.Mines U.S.Dep.Inter.»1983, n.8786. – 15 p.
264. Jordaan I.J., Gillott J.E., Loov R.E., Hyena J.B. Effect of hydrogen Sulfide on the mechanical Strength of Sulphur and mortars and concrete's. – «Sulphur Inst.J.», 1976, 26, n. 1, P. 105-113.
265. Mc. Bee W.C., Sullivan T.A., Jong B. Use of acid-resistant Sulfur concrete. – «Amer.Mining Cong.Int.Mining Show, Las Vegas, Nev., Oct. 11-14, 1982. Sess.Pap.Set, n. 15» Washington, D.C.
266. Nickel R.L., Starlet DM – «Sulphur Res.and Div.», 1985, 9, P. 21-24.
267. Esker A. Schwefel – Baustoff der Zukuntt. – «OMV-Z», 1976, 19. – № 4. – S. 15-17.
268. Mc Bee W.C., Sullivan T.A., Jong B. Modified – sulfur cements for use in concretes flexible having, coatings and grants. – «Rept. Invest. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter.», 1981, n. 8545. – 24 p.
269. Слободяник И.Я., Старинская Н.Н. Химия на службе строительства. – Киев: Будивельник, 1965. – С. 13.
270. Балалаев Г.А. Защита строительных конструкций и химических аппаратов от коррозии. – М.: Стройиздат, 1965. – С. 18, 95-96.
271. Nichi Seiyv, Mizukami Kunio, Tanaba, Masato, Imoi Tomohiro //Onoda Kenho Hokokyu. –I. Res. Onoda Cem. Co. – 1983. 35. – №1. – P.30.
272. Shrive N.G., Gillette I.E., Jordan I.J., Loov R.E. A Study of Durability in Temperature cycles and water resistance of sulphur. Concretes and Mortars //Journal of Testing and Evolution. – 1977. – Vol.5-6. – P.484-493.
273. Sakoda Shigemi. Properties of sulphur concrete under different environmental conditions // Revere 31 St. Gen.Tech.sess. Tokyo, 1977. – P.139-140.
274. Ferenbaugh Roger W., Gladney Ernest S., Soholt Lars F., Lyall Karen A., Wallwork-Barfer M. Kimber, Herdsman Larry E. Environmental interactions of Sulphlex pavement // Environ. Pollute. – 1992. – 76, №2. – С. 141-145.
275. Мoshанский Н.А. Инструкция по применению и защите железобетона в цехах с агрессивными средами. – М.: Госстройиздат, 1961. – 101 с.

276. Агалжанов В.И. Народно-хозяйственный ущерб от коррозии // Коррозия и стойкость железобетона в агрессивных средах / Тр. ин-та НИИЖБ. – 1980. – С. 172.
277. Бадовска Г. и др. Антикоррозийная защита зданий. – М.: Стройиздат, 1978. – 508 с.
278. Дерешкевич Ю.В. Кислотоупорные сооружения в химической промышленности. – М.: Госхимиздат, 1966. – 339 с.
279. Фанталов Л.Н. Повышение долговечности зданий цехов медеэлектролитного производства // Коррозия и защита строительных конструкций на предприятиях цветной металлургии: Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. – Свердловск, 1971. – С. 13-15.
280. Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции // Шлакощелочные цементы и конструкции. – Киев: Тр. КИСИ, 1984. – С. 6.
281. Москвин В.М., Рубецкая Т.Б. Коррозия бетона в кислых средах и методы ее исследования // Бетон и железобетон. – 1971. – №10. – С. 10.
282. Рубецкая Т.В., Любарская Г.В. Влияние вида заполнителей на стойкость коррозионного процесса в бетоне при действии кислых агрессивных сред / Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред. – М.: Стройиздат, 1975. – С. 129-135.
283. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука. – 1976. – С. 119-147.

Подписано в печать 30.06.2000г.
Объем 19,8 уч.изд.л. Тираж 500.
Заказ 61.

Типография ТарГУ им. М.Х. Дулати
484035, г.Тараз, ул. Толе би, 60