

УДК 666.914

Ю.Г. Гасан, В.И. Тарасевич, О.В. Дроздова*Киевский национальный университет строительства и архитектуры***СПЕЦИАЛЬНЫЙ ОБЛИЦОВОЧНЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГИПСА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЗОЛОЙ И СЕРОЙ**

В работе рассмотрены вопросы получения композиционного материала на основе гипса и серы с повышенными эксплуатационными характеристиками. Установлены закономерности пропитки гипсозольной матрицы расплавом серы с учетом капиллярно-пористой структуры гипсозольного камня и физико-технических свойств серы. Анализ результатов показывает, что прочность пропитанных серой образцов повышается с увеличением степени заполнения ею порового пространства. Так, при увеличении относительного серосодержания ($v=U_s/U_{smax}$) с 0,30 до 0,90 предел прочности при сжатии повышается с 10,1 до 42 МПа. Установлено, что водостойкость пропитанных образцов существенно зависит от степени пропитки и количества золы-уноса. Установлено, что гипсовые и гипсозольные образцы, пропитанные расплавом серы, имеют коэффициент химической стойкости не менее 0,7, это позволяет отнести их к химически стойким.

Ключевые слова: сера, гипс, зола, водостойкость, химическая стойкость, расплав серы.

Ю.Г. Гасан, В.И. Тарасевич, О.В. Дроздова**СПЕЦІАЛЬНИЙ ОБЛИЦІВАЛЬНИЙ БУДІВЕЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ГІПСУ, МОДИФІКОВАНИЙ ЗОЛОЮ І СІРКОЮ**

В роботі розглянуті питання отримання композиційного матеріалу на основі гіпсу і сірки з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Встановлено закономірності просочення гіпсозольної матриці розплавом сірки з урахуванням капілярно-пористої структури гіпсозольного каменю і фізико-технічних властивостей сірки. Аналіз результатів показує, що міцність просочених сіркою зразків підвищується зі збільшенням ступеню заповнення нею пор. Так, при збільшенні відносного вмісту сірки ($v = U_s / U_{smax}$) з 0,30 до 0,90 межа міцності при стиску підвищується з 10,1 до 42 МПа. Встановлено, що водостійкість просочених зразків істотно залежить від ступеню просочення і кількості золи-винесення, встановлено, що гіпсові і гіпсозольні зразки, просочені розплавом сірки, мають коефіцієнт хімічної стійкості не менше 0,7, це дозволяє віднести їх до хімічно стійких.

Ключові слова: сірка, гіпс, зола, водостійкість, хімічна стійкість, розплав сірки.

Y.G. Gasan, V.I. Tarasevich, O.V. Drozdova**SPECIAL CONSTRUCTION BUILDING MATERIAL BASED ON GYPSUM MODIFIED BY ASH AND SULFUR**

The paper considers the issues of obtaining a composite material based on gypsum and sulfur with increased building and technical properties. The regularities of impregnation of the gypsum ash matrix with a sulfur melt are determined taking into account the capillary-porous structure of the gypsum stone and the physical and technical properties of sulfur. Analysis of the results shows that the strength of sulfur impregnated samples increases with increasing degree of filling it with pore space. Thus, with an increase in the relative sulfur content ($v = U_s / U_{smax}$) from 0.30 to 0.90, the compressive strength is increased from 10.1 to 42 MPa. It has been established that the water resistance of impregnated samples essentially depends on the degree of impregnation and the amount of fly ash. Thus, with a partial impregnation of the gypsum samples, the softening factor is 0.50, while at the full 0.72. The chemical resistance of impregnated samples was determined in solutions of magnesium sulfate, sulfuric acid, acetic acid and oxalic acid, which are the most characteristic components of the aggressive media of livestock houses, food shops and chemical industries. It has been established that gypsum and gypsum ash samples impregnated with a melt of sulfur have a chemical resistance coefficient of at least 0.7. This allows them to be classified as chemically resistant in these environments.

Key words: sulfur, gypsum, ash, water resistance, chemical resistance, sulfur melt.

Постановка проблеми. Известно, что сера является типичным неорганическим термопластом, способным к образованию многочисленных аллотропных модификаций, и при этом, в расплавленном состоянии, она имеет небольшую вязкость. Сера хорошо совместима с различными полимерными модификаторами. Вводя различные добавки, можно регулировать вязкость и поверхностное натяжение в широких пределах. Сера имеет сильные адгезионные связи к минеральным наполнителям и заполнителям. При нормальных условиях она химически инертна. Даже при нагревании практически нерастворима в воде и кислотах. Сера диамагнитна, является плохим проводником тепла, обладает инсектицидными свойствами, гидрофобна. Обладает низкой температурой плавления, что позволяет при небольших энергозатратах переводить ее из твердого состояния в жидкое. С технологической точки зрения процесс кристаллизации расплава серы при охлаждении является более простым, чем полимеризация мономеров при изготовлении бетонополимеров.

Из вышеизложенного следует, что сера, как пропиточный материал, обладает многими ценными свойствами и может быть использована для пропитки различных строительных капиллярно-пористых материалов, в частности, гипсобетонов.

Кроме того, сера менее дефицитна и ее стоимость значительно ниже чем мономеров, которые используются для пропитки бетонов. В Украине имеются большие запасы природной серы в Роздольском и Яворовском серных месторождениях. Увеличение производства серы связано не только с увеличением добычи природной серы, но и с резким увеличением выхода серы при очистке природного газа, топочных газов и других промышленных отходов [1]. Поэтому утилизация серы и серных продуктов является сама по себе важнейшей и неотъемлемой задачей современности с экономической, экологической и энергетической точек зрения [2].

Анализ последних исследований и публикаций. В настоящее время известно несколько технологических приемов получения строительных материалов и изделий с применением серы различных модификаций. Один из них - пропитка традиционных строительных материалов и изделий расплавом серы, другой - изготовление серных бетонов.

Известное свойство расплава серы образовывать сильные адгезионные связи с различными минеральными наполнителями позволяет использовать серу в качестве основы серного связующего - мастики, которая, в свою очередь, является основой структуры серных бетонов [3].

Важнейшим компонентом структуры мастики является наполнитель, введение которого снижает расход серы и способствует изменению структуры и всех свойств серной мастики [4]. Одним из наиболее ценных свойств композиционных материалов на основе серы является их высокая коррозионная стойкость. В ряде работ отмечается, что серный бетон стоек к воздействию разных кислот.

Однако в этих работах не исследованы вопросы, связанные с физико-химическими явлениями, протекающими при взаимодействии гипсовой или гипсозольной матрицы и серы, стойкости пропитанных образцов в агрессивных средах и недостаточно рассмотрены процессы сушки и пропитки с точки зрения их оптимизации.

Постановка задач. Цель работы состоит в том, чтобы рассмотреть вопросы получения композиционного материала на основе гипса и серы с повышенными строительно-техническими свойствами. Установить закономерности пропитки гипсовой или гипсозольной матрицы расплавом серы с учетом капиллярно-пористой структуры искусственного камня и определить физико-технические свойства модифицированных материалов.

Изложение основного материала. Эффективным способом повышения водостойкости и других эксплуатационных характеристик капиллярно-пористых строительных материалов, в том числе и на основе гипса, является пропитка веществами, способными отвердевать в поровом пространстве этих материалов, что способствует уплотнению структуры и препятствует проникновению в них влаги.

Оптимальным пропитывающим веществом для модификации гипсобетонов является сера, поскольку ее расплав имеет достаточно хорошие пропиточные свойства, высокую адгезию к различным минеральным наполнителям и высокую химическую стойкость в различных агрессивных средах [5].

Пропитку гипсозольных образцов в расплаве серы производили в специальной камере при атмосферном давлении [6, 7].

Оценку эффективности пропитки образцов производили по коэффициенту упрочнения (К), который определяли, как отношение прочности образца после пропитки к исходной прочности.

Результаты исследования влияния водогипсового отношения и серосодержания в пропитанных гипсовых образцах на прочность и коэффициент упрочнения представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Анализ результатов показывает, что прочность пропитанных серой образцов повышается с увеличением степени заполнения ею порового пространства. Так, при увеличении относительного серосодержания ($v=U_s/U_{smax}$) с 0,30 до 0,90 предел прочности при сжатии повышается с 10,1 до 42 Мпа.

Значительное увеличение прочности в результате пропитки серой связано с тем, что высокая пористость гипсового камня, которая увеличивается и за счет удаления части кристаллогидратной воды, позволяет создать при пропитке серный каркас. Образование серного каркаса с мелкокристаллической структурой серы обуславливает высокую прочность полученного материала.

Влияние водогипсового отношения на прочность гипсового камня, пропитанного расплавом серы, приведено в табл. 1 и рис.1, рис.2.

Таблиця 1

Влияние водогипсового отношения на прочность гипсового камня, пропитанного расплавом серы

В/Г	П, %	U _s , %	R _{сж} , МПа	R _{изг} , МПа	K _y (R _{сж})	K _y (R _{изг})
0,45	50,0	71,2	34,1	10,5	4,7	5,0
0,50	53,2	83,5	38,0	10,8	6,5	6,7
0,55	55,8	90,8	42,4	12,5	8,3	8,8
0,60	58,4	97,1	42,8	12,1	9,4	9,8
0,65	60,7	100,0	40,2	11,8	10,2	11,2
0,70	63,1	102,0	36,5	10,2	10,6	12,5

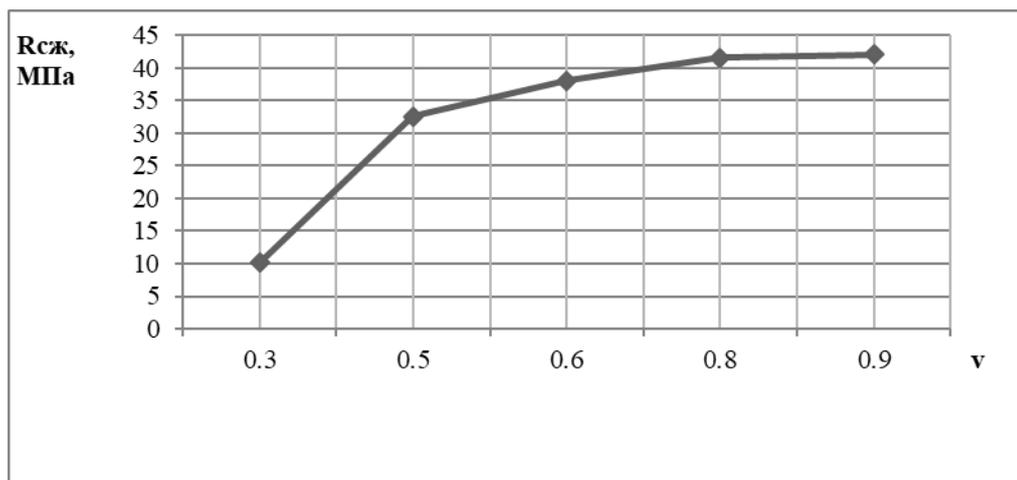


Рис.1. Зависимость предела прочности при сжатии пропитанного гипсового камня от относительного содержания серы $v=U_s/U_{smax}$

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что коэффициент упрочнения пропитанных гипсовых образцов повышается при увеличении водогипсового отношения. Так, при увеличении В/Г с 0,45 до 0,70 коэффициент упрочнения при сжатии возрастает с 4,7 до 10,6, а при изгибе – с 5 до 12,1. Такая зависимость объясняется тем, что при повышении водогипсового отношения увеличивается пористость гипсового камня, что позволяет при пропитке получить более «мощный» серный каркас. В результате этого повышается прочность пропитанных образцов. Однако при повышении водогипсового отношения увеличивается количество пор размером более 0,2 мм, которые частично кольматируются серой, что приводит к снижению прочности серного каркаса. Этим можно объяснить некоторое снижение (в 1,17 раза) прочности пропитанных образцов при увеличении В/Г с 0,60 до 0,70, но при этом прочность исходного гипсового образца снижается в 1,3 раза, что и обуславливает увеличение коэффициента упрочнения.

После пропитки серой гипсовая матрица во многом теряет свои свойства и роль каркаса, поскольку при дегидратации она значительно снижает и без того невысокую прочность.

На рис.2 показана зависимость предела прочности при сжатии припитанного гипсозольного камня от содержания золы-уноса.

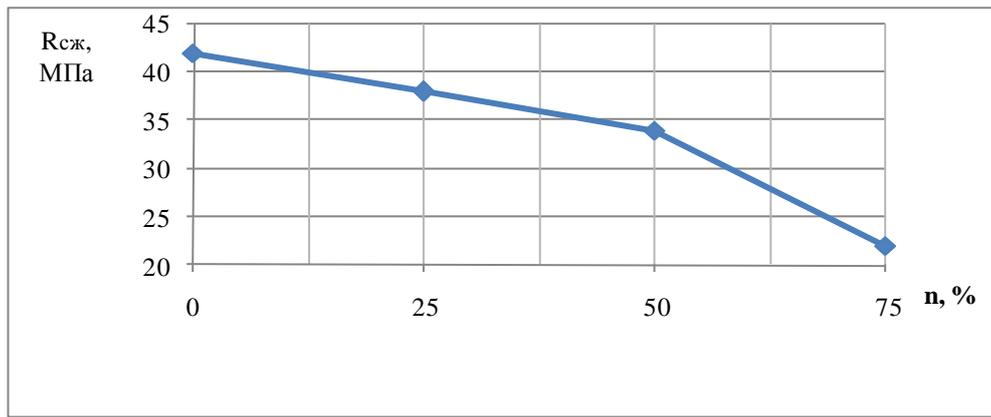


Рис. 2. Залежність межної міцності при сжатті пропитанного гіпсозольного каменя від вмісту золи-уносу

Експерименти показали (рис. 2.), що міцність пропитаних зразків зменшується при збільшенні вмісту золи-уносу. Це обумовлено тим, що при збільшенні кількості золи-уносу зменшується пористість і, як наслідок, зменшується максимальне вмісту сірки в пропитаних зразках. Однак при збільшенні вмісту золи-уносу коефіцієнт ущільнення зростає. Це пов'язано з тим, що при збільшенні кількості золи-уносу міцність вихідного гіпсозольного зразка зменшується швидше, ніж у пропитаного.

Збільшення вмісту полімерної сірки в пропитаних зразках сприяє підвищенню їх міцності за рахунок зменшення внутрішніх напружень і утворення більш міцних адгезійних зв'язків сірки з гіпсозольним каменем.

З метою визначення області раціонального використання в будівництві виробів з матеріалу на основі гіпсу і сірки були проведені дослідження їх водостійкості і хімічної стійкості.

Результати дослідження водостійкості пропитаних сіркою зразків при варіюванні вмісту золи-уносу і відносного сіркового вмісту наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність коефіцієнта розм'якчення від складу пропитаних зразків

Склад зразка			Відносне вмісту сірки	Коефіцієнт розм'якчення
гіпс, %	зола-унос, %	В/Г		
100	0	0,55	0,75	0,50
			1,00	0,72
75	25	0,48	0,75	0,58
			1,00	0,78
50	50	0,41	0,75	0,64
			1,00	0,85
25	75	0,34	0,75	0,68
			1,00	0,88

Аналіз даних показує, що водостійкість пропитаних зразків суттєво залежить від ступеня пропитки і кількості золи-уносу. Так, при частковій пропитці гіпсових зразків коефіцієнт розм'якчення становить 0,50, в той час як при повній 0,72. Більш значуще зменшення водостійкості в разі часткової пропитки обумовлено наступними причинами. По-перше, тим, що за рахунок дифузії вологи через зовнішній пропитаний шар в внутрішній області зразка відбувається гідратація напівводного гіпсу завдяки топоміхічному приєднанню молекул води з утворенням високодисперсного двоводного сульфату кальцію. Виникаючі внутрішні напруження призводять до появи мікротріщин в зовнішньому пропитаному шарі. По-друге, за рахунок наступної за топоміхічною гідратацією капілярної конденсації виникають значущі кількості води, що призводять до інтенсивного розчинення контактних зон між кристалами гіпсу і виникненню розклинюючого ефекту. Повністю очевидно, що при зменшенні глибини пропитки зразків, інтенсивність деструктивних процесів буде

увеличиваться и их водостойкость снизится. Установлено, что коэффициент водостойкости пропитанных гипсозольных образцов возрастает при повышении концентрации золы-унос и составляет 0,80...0,88. Это связано, с более плотной структурой пропитанного гипсозольного камня, что обеспечивает снижение его проницаемости. При увеличении концентрации золы-унос уменьшается относительное содержание водорастворимых межкристаллизационных контактов гипса. В-третьих, при пропитке гипсозольных образцов (особенно при высоком содержании золы-унос) расплав серы, заполняя межзерновое пространство золы-унос, выступает в роли связующего, поскольку между серой и золой-унос возникают достаточно прочные адгезионные связи. В результате образуется матрица из водостойкого материала наподобие серной мастики, которая, как известно [8], имеет высокую водостойкость (0,92).

Проведенные эксперименты дают основание считать, что материал на основе гипса, золы и серы, относится к водостойким материалам, поскольку коэффициент размягчения выше 0,7. Поэтому, можно прогнозировать, что облицовочные изделия из такого материала будут иметь высокую долговечность.

Известно, что химическая стойкость материала зависит, главным образом, от его проницаемости и реакционной способности компонентов материала к воздействию агрессивных сред.

Как установлено, пропитка гипсозольных образцов серой значительно снижает их общую пористость, что позволяет существенно снизить проницаемость гипсозольной матрицы, и поэтому возможно прогнозировать снижение потенциальной агрессивности среды [5].

Химическую стойкость пропитанных образцов определяли в растворах сернической, азотной, уксусной и щавелевой кислот, которые являются наиболее характерными компонентами агрессивных сред животноводческих помещений, пищевых цехов и химических производств.

Результаты испытаний образцов после шестимесячного выдерживания в названных средах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытания пропитанных образцов на химическую стойкость

Состав образца		U _s , %	Коэффициент химической стойкости			
гипс, %	зола-унос, %		Уксусная кислота	Щавелевая кислота	H ₂ SO ₄	MgSO ₄
100	0	92,0	0,71	0,71	0,70	0,70
75	25	74,2	0,76	0,78	0,75	0,75
50	50	61,4	0,84	0,84	0,83	0,84
25	75	54,0	0,88	0,88	0,88	0,88

Установлено, что гипсовые и гипсозольные образцы, пропитанные расплавом серы, имеют коэффициент химической стойкости не менее 0,7. Это позволяет отнести их к химически стойким в этих средах.

Повысить химическую стойкость пропитанных образцов можно применением расплава модифицированной серы, поскольку известно, что полимерная сера по сравнению с кристаллической характеризуется повышенной химической стойкостью и известна как нерастворимая.

Таким образом, установлено, что величина коэффициента упрочнения возрастает при увеличении количества поглощенной серы, содержания золы-унос и водотвердого отношения. Показана положительная роль золы-унос в повышении водостойкости (Кв.с.>0,8) и химической стойкости (Кх.с.>0,8) пропитанного гипсозольного камня за счет уменьшения относительного содержания водорастворимых контактов гипса и образования матрицы из серозольного материала наподобие серной мастики.

Анализ основных строительно-технических характеристик материала на основе гипса и серы показывает, что облицовочные изделия, изготовленные из такого материала, имеют высокие эксплуатационные характеристики и их целесообразно применять для облицовки хранилищ удобрений, лотков для навозоудаления, дренажных систем, полов и стен животноводческих комплексов, предприятий химической и пищевой промышленности.

Выводы.

1. Доказано, что в результате модификации гипсозольных образцов расплавом серы коэффициент размягчения в диапазоне 0,5 – 0,88, в зависимости от кратности обработки.
2. Установлено, что коэффициент химической стойкости у образцов, пропитанных серой больше 0,7, что делает их химически стойкими.
3. Показано, что описанный в статье метод модификации штучного гипсозольного камня позволяет повысить прочность при сжатии в пределах 34 – 43 Мпа, при изгибе 10 – 12,5 Мпа.

Литература.

1. Менковский М.А. Технология серы. / М.А. Менковский, В.Т. Яворский. – М.: Химия, 1985. –328 с.
2. Мовчан Н.И. Интенсификация пропитки бетонных изделий расплавом серы и повышение физико-механических характеристик пропитанного бетона: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.23.05. / Н.И. Мовчан. – Харьков, 1988. –20 с.
3. Патуроев В.В. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой / В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Ю.И. Орловский. – Обзорн. информ. Строительные материалы. Сер.7, вып.1. ВНИИИС Госстроя СССР. –М.,1985. – 60 с.
4. Шестеркина Н.Ф. Некоторые вопросы структурообразования серных композиционных материалов. / Н.Ф. Шестеркина. — М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1990. —129 с.
5. Гасан Ю.Г. Химически стойкий облицовочный материал из гипсобетона, пропитанного серой. / Ю.Г. Гасан, В.И. Тарасевич. // Докл. I Межгосударст. Семинара «Проблемы огнезащиты строительных материалов и конструкций». – Львов, 1994. – 202-206 с.
6. Тарасевич В.И. Патент № 6526 Украина, МКИ С 04 В 41/45. Способ пропитки гипсовых изделий / В.И. Тарасевич, В.М. Казанский, Ю.Г. Гасан, В.Б. Ратинов. – Опубл. 29.12.94. Бюл. №8-1. – 3 с.
7. Гасан Ю.Г. Гипсосодержащие композиты, модифицированные серой и золой. / Ю.Г. Гасан, А.Ю. Дорошенко. // Збірник наукових праць Київського інституту залізничного транспорту. –Т.1, вип. 1. – К., 1998. – 120-124 с.
8. Орловский Ю.И. Бетоны, модифицированные серой: Диссертация: 05.23.05. / Ю.И. Орловский. – Харьков, 1992. – 529 с.

Стаття надійшла до редакції 18.06.2018