

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»

К защите

Зав. кафедрой СММиГ

_____ Г.И. Яковлев

« ____ » _____ 201__ г.

Гуменюк Александр Николаевич

«Исследование влияния структурирующей добавки на основе отхода
производства на минеральную матрицу»

08.04.01 направление «Строительство»

Выпускная квалификационная работа

Магистрант

_____ А.Н. Гуменюк

Научный руководитель

_____ И.С. Полянских

Руководитель направления

_____ Г.Н. Первушин

Нормоконтроль

_____ А.Ф.Гордина

Ижевск 2019

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературных источников по тематике исследования	10
1.1. Серосодержащие отходы промышленного производства	10
1.2. Мероприятия по утилизации и складированию технической серы ...	14
1.3. Рациональное использование серосодержащих отходов	16
1.3.1. Применение техногенной серы в промышленности и сельском хозяйстве.....	17
1.3.2. Применение техногенной серы в строительном производстве ...	18
1.3.3. Получение и применение насыщенных растворов на основе технической серы в строительстве	20
1.4. Фазовые переходы технической серы при нагреве	24
1.5. Анализ процессов сульфатной коррозии цементного камня	27
Выводы по 1 главе	35
Глава 2. Материалы и методы исследования	38
2.1. Материалы, используемые в исследовании	39
2.1.1. Характеристики используемых материалов	39
2.1.2. Методика изготовления пропиточного состава и его применение	43
2.1.3. Методика изготовления модифицирующей добавки и ее применение.....	45
2.2. Обоснование и применение математического планирования.....	47
2.3. Квантово-химическое моделирование процессов взаимодействия компонентов состава	49
2.4. Современные методы исследований композиционных составов	50
2.4.1. Исследование физико-механических свойств композиций	50
2.4.2. Исследование физико-химических свойств.....	52
2.5. Определение коррозионной стойкости	57
Выводы по 2 главе	61
Глава 3. Результаты математического планирования и квантово-химического моделирования	63

3.1. Результаты квантово-химического моделирования процессов взаимодействия компонентов базового и модифицированного составов	63
3.2. Результаты математического планирования сочетания и соотношения компонентов базового и модифицированного составов	68
Выводы по 3 главе	71
Глава 4. Результаты физико-механических и физико-химических исследований композитов	72
4.1. Влияние пропиточного состава на эксплуатационные характеристики гипсовых и цементных вяжущих	74
4.2. Анализ физико-химических свойств гипсовых и цементных материалов с пропиткой	76
4.3. Влияние использования модифицированной серы в качестве термопластичной добавки для гипсовых вяжущих	80
4.3.1 Результаты применения термопластичной добавки на структуру и эксплуатационные характеристики гипсового вяжущего	80
4.3.2 Влияние термопластичной добавки на физико-химические характеристики гипсового вяжущего	83
4.4. Результаты использования модифицированной серы в качестве термопластичной добавки для мелкозернистого бетона	88
4.4.1 Влияние термопластичной добавки на структуру и эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона	88
4.4.2 Влияние термопластичной добавки на физико-химические характеристики цементного вяжущего	89
4.4.3 Влияние термопластичной добавки на коррозионную стойкость мелкозернистого бетона	92
Выводы по 4 главе	95
Глава 5. Производственная линия изделий с повышенной коррозионной стойкостью	96
5.1. Разработка производственной линии и подбор оборудования для изготовления модифицированных изделий	97
5.2. Техничко-экономическая эффективность от внедрения разработанных композиций	100
5.3. Коммерциализация предлагаемой продукции	107

Выводы по 5 главе	109
Общие выводы.....	110
Заключение	112
Планируемые эксперименты	113
Список литературы	114
Список публикаций.....	119

Введение

Сырая нефть, которую добывают из различных месторождений содержит в своем составе серу. При промышленной переработке серы в нашей стране, с начала процесса активной добычи внимание проблеме содержания и утилизации серы оказывается недостаточно.

При этом нефть из российских месторождений считается одной из самых сернистых в мире, экспортная марка Urals содержит серу в количестве 1,2-1,4%. Данный показатель складывается при учете характеристик высокосернистой Уральской и Поволжской нефти (3% серы) с нефтью западносибирских месторождений (0,57% серы) [1].

В настоящее время проявляется благоприятная тенденция, которая заключается в дополнительной очистке, однако, при использовании топлива с высоким содержанием серы, происходит выброс в атмосферу окислов серы, поэтому очистка нефти является весьма актуальным вопросом. С учетом все возрастающих экологических требований к топливу, производимому из сырой нефти, необходима разработка более совершенных методов очистки. Более тщательная очистка сырьевого материала приводит к образованию значительных скоплений объемов серы, что в настоящий момент стало определенной проблемой нефтеперерабатывающих заводов. Данная ситуация привела к необходимости поисков рациональных областей применения и утилизации отложений серы [1, 2].

Цель исследования: является экспериментально-теоретическое обоснование, разработанного комплекса методологических и технологических аспектов модифицирования гипсовых и цементных систем, пропиточным составом и модифицирующей добавкой на основе технической серы, а также методов проектирования их составов и прогнозирования свойств.

Задачи исследования:

1. Подбор оптимального состава цементной и гипсовой системы с комплексно-модифицирующей добавкой;
2. Подбор оптимальных показателей стабильности и результатов применения пропиточного состава на гипсовые системы, при которых результат применения стабилен;
3. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в процессе изготовления пропиточного состава;
4. Установление влияния термопластической добавки на структурообразование цементной и гипсовой системы;
5. Определение особенностей физико-технических (плотность, содержание связанной воды; прочность при сжатии и растяжении; морозостойкость; теплопроводность) и физико-химических свойств (водопотребность и коррозионная стойкость) модифицированных изделий оптимального состава;
6. Определение коррозионной стойкости цементных композиций модифицированных термопластичной добавкой;
7. Модернизация типовой линии производства железобетонных изделий;
8. Создание безотходной линии производства высококачественных бетонных и гипсовых изделий с пониженной себестоимостью.

Научная новизна

Доказано, что пропиточный состав на основе технической серы оказывает значительное влияние на структуру материалов на минеральных вяжущих. Это влияние обусловлено возможностью проникновения молекулярной серой посредством капиллярных сил с последующей реакцией полимеризации в поверхностных порах, позволяя тем самым уплотнить структуру.

Установлено, что в процессе растворения происходит абсорбция ацетона на поверхности частиц серы, что повышает их смачиваемость. Модифицированная поверхность серы, позволяет вводить ее в обычные цементные и гипсовые системы в процессе их перемешивания с последующей термической активацией.

Определено, что совместное применение обоих методов модификации на цементные и гипсовые изделия позволяет создать композитный материал с значительно повышенными эксплуатационными свойствами.

Проведя анализ результатов исследований, проведенных в рамках физико-химических и физико-технических исследований, было установлено следующее:

- пропитка бикомпонентным золь-гелем не оказала достаточного эффекта на гипсовую матрицу в связи с несовершенством технологии изготовления и низкой жизнеспособностью золя;
- применение обработанной технической серы в качестве термопластичной добавки полностью оправдало себя и имеет большой потенциал дальнейшего внедрения. Введение обработанного мелкодисперсного порошка в качестве добавки с последующей термоактивацией позволило сформировать нерастворимые аморфные новообразования, уплотнившие структуру

цементной и гипсовой матрицы в несколько раз, что в свою очередь привело к увеличению прочности и сульфатостойкости.

Практическая значимость

В представленном исследовании разработана модернизация существующего производства и создание принципиально новой технологической линии по изготовлению железобетонных и гипсовых изделий. Представленные варианты отличаются повышенными технико-экономическими показателями, при применении которых на выходе получаем высококачественные массовые изделия с пониженной себестоимостью.

Глава 1. Обзор литературных источников по тематике исследования

1.1. Серосодержащие отходы промышленного производства

Во многих странах применяют различные методы очистки нефтепродуктов от серы. В целях очистки применяют следующие методы обессеривания: химическая, физико-химическая, адсорбционная и каталитическая. Более детально рассмотрим более традиционные и распространенные методики каталитической и адсорбционной очистки.

Методика адсорбционной очистки основана на контактировании нагретого продукта с тонкодисперсными адсорбентами или фильтрацией продукта через зерна адсорбента. В данном процессе из нефтепродуктов удаляются непредельные углеводороды, смолы, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, а также полициклические ароматические углеводороды.

В производствах базовых минеральных масел, твердых парафинов, углеводородных жидкостей и др. продуктов адсорбционной очистки - обычно завершающая стадия доочистки материалов, прошедших грубую очистку селективными растворителями, серной кислотой, гидрированием или изомеризацией.

Данный процесс проходит перколяцией нагретого продукта сквозь неподвижный слой адсорбента, помещенного в аппарат. Соответствуя общим принципам адсорбционной технологии, после очистки, данный аппарат заменяют параллельно действующим, а из отработанного адсорбента удаляют примеси, затем адсорбент сушат и охлаждают [1, 2].

В справочнике Н.Г. Пучкова [3] более подробно приведена классическая двустадийная схема очистки, изобретенная в 1883 году английским химиком Карлом Клаусом. Первая стадия - гидроочистка. Гидроочистка представляет собой гидродесульфуризацию, процесс в результате которого происходит соединение серы и ее гидрирование до

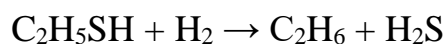
сероводорода H_2S , который в свою очередь используется в качестве сырья для установок Клауса [1, 2].

Промышленные процессы гидродесульфуризации включают в себя средства для улавливания и удаления сероводорода.

Гидрогенолиз является типом гидрирования и приводит к расщеплению химической связи C-X , где C представляет собой атом углерода, а X представляет собой серу, азот (N) или кислород (O)[2].

Конечным результатом реакции гидрогенолиза является образование химических связей C-H и H-X . Таким образом, гидродесульфирование представляет собой реакцию гидрогенолиза.

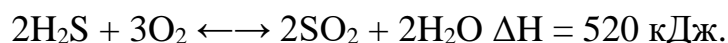
Используя этантиол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), соединение серы, присутствующее в некоторых нефтепродуктах, в качестве примера, можно представить реакцию гидродесульфирования следующим образом:



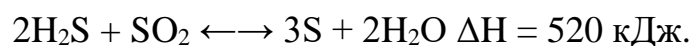
Впоследствии в целях экстрактирования сероводорода из углеводородных газов или нефтепродуктов их перерабатывают методом Клауса в элементную серу.

В процессе Клауса преимущественно используется процесс конверсии H_2S до элементарной серы. Модифицированная версия процесса Клауса демонстрирует окисление сероводорода, проходящее в две стадии – термическая и каталитическая. В процессе термической обработки происходит пламенное окисление сероводорода воздухом, со стехиометрическим количеством кислорода при температуре 900–1350 °С.

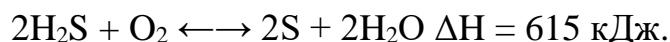
В данном случае происходит окисление части сероводорода, до диоксида серы:



На стадии катализации реакция протекает между сероводородом и диоксидом серы при участии катализатора – активного оксида алюминия при 220–250 °С или боксита:

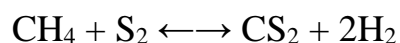
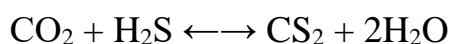


Наряду с двухстадийным образованием серы происходит реакция прямого окисления:



Поскольку в составе кислых газов кроме сероводорода присутствуют другие компоненты, в процессе горения протекают также побочные реакции:

Ввиду наличия кислых газов в составе и за счет того, что помимо сероводорода в составе имеются и другие компоненты, в процессе горения также протекают побочные реакции:



В результате данной технологии получения серы, реализуются указанные ранее реакции, которые обычно протекают в три этапа. Технологический процесс при этом напрямую зависит от химического состава кислого газа – концентрации сероводорода и углеводородов [2].

Концентрация H_2S определяет стабильность горения кислого газа, содержание данного компонента должно превышать 45%, в ином случае для стабилизации требуется дополнительный нагрев газа и воздуха. Концентрация в кислом газе углеводородов обычно составляет не более 5%, однако их присутствие значительно увеличивает потребление кислорода для горения, объем газов и соответственно, размеры оборудования. В области высоких температур при сгорании углеводородов происходит образование углерода, понижающего качество серы, и приводящего к изменению ее цветовых характеристик. В следствии реакций сероводорода с углеродом образуются CS_2 и CS_2 , в дальнейшем не подвергающиеся изменению, и оказываясь выделившиеся в результате процесса Клауса, уменьшают выпуск серы [1, 2].

Из вышесказанного можно сделать вывод что, технология очистки нефти методом Клауса весьма сложна, имеет несколько стадий при прохождении которых требуется контроль за технологическими параметрами, в связи с чем, рассмотренная технология достаточно затратна, однако при определенных модернизационных мероприятиях имеет весьма серьезный потенциал [2]. Также следует отметить зависимость качества получаемой серы от образования углерода в области высоких температур.

Из рассмотренных методов в мировой практике преобладает каталитическая очистка. Как правило остальные методики являются дополнительными этапами процесса Клауса, необходимость в которых зависит от характеристик очищаемого сырья. Методика каталитической очистки является весьма затратной и трудоемкой, а повышение экологических требований к чистоте топлива ведет к еще большим затратам на очистку и хранение большего количества серы. Совершенствование процесса каталитической очистки, а также разработка принципиально новых технологий утилизации технической серы позволит снизить финансовую нагрузку, связанную с хранением отхода и, как следствие, позволит снизить себестоимость продукции НПЗ.

Поставляемая на рынок сера чаще всего представляется в комовой, гранулированной и жидкой форме. Первичная форма (жидкая), является наиболее чистой и наиболее перспективна для промышленности. Однако издержки, связанные с хранением жидкой формы продукта, ее транспортировкой, разгрузкой, а также с накоплением статического электричества в ходе перевозок довольно высоки.

В связи с большой заинтересованностью промышленности в чистой сере, а также учитывая степень воздействия серы на окружающую среду, вопросу утилизации уделено большое внимание. На сегодняшний день ведется большое количество научно-исследовательских работ в области утилизации технической серы и методов ее хранения.

1.2 Мероприятия по утилизации и складированию технической серы

Как было определено выше, в настоящее время работа промышленных предприятий сопровождается сопутствующим производством большого количества технической серы, требующей хранения, транспортировки, обработки.

Данный отход производства может находиться и складироваться в двух агрегатных состояниях - в твердом, либо в жидком. На нефтеперерабатывающих заводах жидкую серу хранят в специальных резервуарах изготовленных из стойких к агрессивной среде материалов, сера хранится в изолированном состоянии, поддерживается в жидком форме при температуре более 125°C . Основными выбросами, которые проявляются при данном способе хранения являются пары серы, в которых содержится в некотором количестве SO_2 , хотя H_2S также может присутствовать в парах в зависимости от общего времени пребывания газов в горячей головной части цистерны [1, 4].

Большая часть серы складировается в виде навалов твердых частиц, хранение осуществляется в отвалах на открытом воздухе, а также значительные запасы складировются в терминалах, где отход подвергается воздействию окружающих природных факторов. В некоторых случаях сера хранится в складских помещениях, которые спроектированы с учетом определенной защиты от воздействия окружающей среды [3].

Из вышеизложенного необходимо отметить, что техническая сера требует определенных условий хранения [5]:

Хранение жидкой серы осуществляется в специальных железобетонных, устойчивых к агрессивному воздействию расплавленной серы резервуарах. Данные резервуары оснащаются устройствами для обогрева и перекачки, а также измерительными приборами и вытяжными трубами.

Хранение комовой или порошковой серы осуществляется открытым(навалами) и закрытым образом (ангары с приточной системой вентиляции). На основе исследований [6] по физико-химическим показателям технической серы, хранившейся на открытом воздухе разные промежутки времени, можно утверждать, что сера, хранящаяся в ангарных помещениях с хорошей вентиляцией, отличается высокой чистотой и отвечает требованиям сорта 9998, а долго хранящаяся в тех же условиях сера отвечает требованиям сорта не ниже 9995.

В рамках исследования [5, 6] была проведена оценка воздействия открытого блочного хранения серы на ее компонентный состав.

По результатам исследования было установлено, что сера в серных блоках и отвалах имеет низкую микро - и мезопористость. Однако необходимо учитывать наличие макропористой структуры хранящейся в блоках серы.

Среди основных факторов воздействия открытого хранения серы на компоненты окружающей среды можно выделить следующее.

Выброс с серных блоков остаточных газов сероводорода или диоксида серы. Данный процесс имеет место из-за того, что технологически серу получают окислением сероводорода воздухом и поэтому сероводород всегда присутствует в расплавленной сере в виде полисульфида водорода. Также не исключено остаточное содержание в сере диоксида серы.

В связи с этим, хранение данного отхода требует больших расходов на проектирование, содержание и обустройство мест хранения. Кроме того, долгое хранение в отвалах приводит к увеличению влагосодержания в сухом отходе, что в свою очередь приводит к увеличению кислотности. Для решения рассмотренных проблем предпринимаются исследовательские и практические попытки утилизации данного технического отхода путем разработки материалов на основе серных отходов различного назначения, в том числе строительного.

1.3 Рациональное использование серосодержащих отходов

В связи с ужесточением экологических стандартов на содержание серы в горючих веществах, объемы производства технической серы значительно возросли во многих странах. Помимо этого, с ростом потребления угля и меди, производство серы также увеличилось, так как переработка этих ископаемых в горнодобывающем секторе сопровождается значительным объемом производства данного отхода [3].

В последние годы утилизация технической серы в основном зависела от производства на ее основе серной кислоты и фосфатных удобрений. Несмотря на это, в последние двадцать лет предпринимались попытки по внедрению продуктов на основе серы в различные сферы промышленности, обширное применение композитов и концентрированных растворов на основе серы сдерживалось высокими ценами на серу в период 1980-х годов.

Первостепенными направлениями нетривиального использования серы являются:

- использование модифицированной, полимерной серы в целях повышения радиационной защиты;
- использование серы в производстве строительных материалов (сероцементов и серобетонов);
- использование серы в производстве дорожных покрытий сероасфальтов;
- применение серы при производстве специализированных удобрений узкого спектра действия (серного бентонита);
- применение серы для импрегнирования пористых материалов на минеральных вяжущих;
- использование изделий из серобетона для захоронения золы мусоро перерабатывающих предприятий.

Разработка новых методов утилизации серы постепенно выходит на ведущее направление для многих научных и практических исследований, которые связаны с особыми свойствами и характеристиками серы. Данный отход производства имеет чрезвычайно высокую коррозионную стойкость, механическую прочность и способен придать материалам на минеральной основе быстрое упрочнение [4].

Для снижения объемов накапливаемых отходов технической серы были разработаны следующие варианты утилизации и применения:

- производство серной кислоты,
- получение композитного серобетона,
- пропитка бетона и любых изделий на минеральной основе на основе портландцемента расплавом серы под давлением.

Таким образом, на основе анализа литературных и научно-исследовательских источников, обоснована переработка технической серы, в качестве сырья для материалоемких промышленных производствах.

1.3.1. Применение техногенной серы в промышленности и сельском хозяйстве

На сегодняшний день большое внимание уделяется разработкам путей внедрения технической серы крупнотоннажного отхода нефтепереработки в различные сферы производства и сельского хозяйства.

Сера применяется в различных отраслях промышленности: химическая (производстве удобрений, кормов, пигментов, фунгицидов, растворителей, лекарств, клея, красок, моющих средств,); строительная (вяжущие для строительства, асфальтобетонов); прочее (целлофана, спичек, шин, резинотехнических изделий, синтетических изделий) [7].

Свыше 90% перерабатываемой серы в мире, используется для изготовления серной кислоты. В тоже время более 56% используемой в

мире серной кислоты применяется в производстве фосфорной кислоты и фосфорных удобрений [8].

Самой главной областью утилизации техногенной серы является производство на ее базе серной кислоты. Технологические процессы производства серной кислоты подразделяется по типу исходного сырья: а) элементарная сера, б) сульфидные руды, в) отработанная кислота, г) газы типа H_2S .

Производство серной кислоты сопровождается переработкой диоксида серы, получаемого путем плавления серы либо непосредственно на химическом заводе, либо готовый расплав доставляют с НПЗ сразу после процесса Клауса. На следующем этапе производства производится окисление двуокиси серы SO_2 до триоксида серы с помощью кислорода. В дальнейшем триоксид серы растворяют в воде, процесс растворения представляет из себя реакцию SO_3 с 2% воды, образуя H_2SO_4 [5].

В связи с активным развитием проектов в области освоения новых месторождений природного газа и нефти будут наращиваться мощности по их переработке, что в свою очередь обостряет и без того острую проблему хранения и реализации серы. Большинство нефтегазовых компаний ищут способы применения серы в различных отраслях промышленности. Несмотря на крупнотоннажное потребление целевых кластеров строительной отрасли (асфальтобетонные смеси, серное вяжущее, серобетон) сера не получила широкого применения как в традиционных сегментах потребления – сельском хозяйстве и химической промышленности.

1.3.2. Применение техногенной серы в строительном производстве

Одни из перспективных направлений по утилизации серы, является модификация традиционных составов, применяемых для дорожного строительства. Начиная с 1975 года в США и Канаде проводят

исследования и активно внедряют в практику использование технической серы в дорожном строительстве, а также используют расплав серы при создании изделий, получая серобетон.

Композиты на основе технической серы обладают специфическими свойствами, такие характеристики как низкий естественный радиоактивный фон, защитные свойства от электромагнитного и радиоактивного излучений, создают перспективы внедрения технической серы в строительной и дорожной индустрии [6, 7].

В дорожном строительстве разработаны несколько методов введения технической серы:

- а) введение серы в битум с последующем перемешиванием серо-битумного вяжущего с остальными компонентами асфальтобетонной смеси
- б) введение в асфальтобетон на стадии перемешивания его компонентов.

Определенными особенностями сопровождаются химические процессы твердения серо-битумного вяжущего. При введении серы в горячий битум при температуре 120-140°C сера плавится и равномерно входит в состав вяжущего оказывая пластифицирующее воздействие на битум. Вследствие выкристаллизации серы при охлаждении до температур окружающей среды процесс кристаллизации серы продолжается около месяца. В составе асфальтобетона сера играет роль мелкодисперсного заполнителя, повышающего теплоемкость, стойкость к истираемости и прочность.

Известен процесс производства серного бетона, основанный на «горячей» технологии, при использовании которой все смешанные компоненты нагревают до 140-150°C. Серу, используемую в производстве серного бетона, можно смешивать с любым типом традиционного заполнителя.

К преимуществам серобетона относятся:

- высокая прочность, достигаемая за короткое время,
- устойчивость к большинству агрессивных веществ,
- водонепроницаемость,
- возможность повторной переработки.

Третье направление представлено в исследованиях [9, 10], и представляет собой пропитку бетона в расплаве серы, импрегнирование в данном случае осуществляется в условиях атмосферного давления при температуре 146 °С в течение от 10 до 24 часов, вследствие чего в поверхностных порах, при остывании, происходит кристаллизация серы. Также для эффективности, в некоторых исследованиях [6] применяют метод пропитки расплавом серы при этом осуществляя пропитку в условиях давления и/или вакуума. После пропитки в данных условиях у образцов наблюдается увеличение прочности на сжатие, повышение водостойкости, а также стойкости к агрессивным средам.

На основе изученного материала были представлены наиболее востребованные и перспективные методы утилизации и применения технической серы. Одним из самых перспективных способов утилизации является производство серобетона, который уже нашел применение в дорожном строительстве, а также постепенно внедряется и в производство строительных материалов при возведении зданий и сооружений. Параллельно с этим, развивающимся и актуальным направлением является создание пропиточных составов на основе технической серы.

1.3.3. Получение и применение насыщенных растворов на основе технической серы в строительстве

Недостатком вышеперечисленных методов утилизации серы является повышенная энергозатратность, поэтому активно разрабатываются экономически выгодные направления.

Импregnация коллоидными растворами серы следует рассматривать как самостоятельное технологическое решение, позволяющее производить обработку при нормальной температуре, что значительно упрощает ее применение, как в заводских условиях, так и на строительной площадке. Получение насыщенных растворов, представленных в исследованиях [6, 11], позволяет открыть широкий спектр вариантов пропиточных составов, которые в свою очередь улучшают эксплуатационные характеристики бетонных и гипсовых изделий.

С целью проведения эффективной пропитки изделий, необходимо учитывать наиболее важные факторы для глубокого проникновения состава в бетон, которые складываются из совокупности следующих факторов:

- времени, в течение которого осуществляется пропитка изделия;
- пористость пропитываемого материала, при этом важное значение имеет открытая и капиллярная пористость;
- уровень влажности готового изделия;
- сопутствующие условия пропитки - давление и температура.

Для повышения и восстановления (при необходимости) строительнотехнических свойств бетонных изделий, авторами исследований [6, 7, 8], предлагается утилизации ряда отходов производств и создание на их основе однокомпонентных золь-гелей.

Так разработана разновидность пропиточного материала, представляющего собой соединение раствора силана в спиртовых, хлорных, алифатических растворителях. Основным материалом для производства данных соединений является кварц. Молекулярная структура органомодифицированного силана и силоксана совместимы с силикатной матрицей минерального субстрата [6].

Раствор силана наносится на поверхность бетонных изделий путем распыления или окраской кистью, или валиком (до 7 слоев). Путем прямого контакта с поверхностью изделия, нанесенный раствор почти полностью

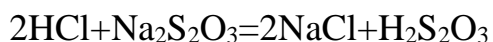
блокирует капиллярные силы и, следовательно, капиллярное всасывание устраняется. В данном случае наблюдается капиллярная депрессия, при которой проникновение воды в поровое пространство возможно только под давлением [5].

Следующая разновидность применения технической серы - коллоидный раствор. На сегодняшний день из элементов IV группы, хорошо изучено получение золь-гелей на основе кремния, остальные элементы недостаточно изучены. Доступным и экономически выгодным методом получения золь-гелей является гидролиз солей титана, олова, свинца и силиката натрия. Повышенная пористость бетонных изделий, а также размер молекул пропитывающего состава гарантируют проникновение пропитки в поровое пространство. Процесс пропитывания изделий проводят путем погружения в состав раствора и выдерживания в течение 0,5-6 часов. Проникновение молекул состава в глубину структуры бетонных изделий на основе портландцемента составляет 15-40 мм.

Процесс импрегнирования раствором ведет к образованию гидрофобного покрытия на поверхности, состоящего из наноразмерных частиц с сильной лиофобностью к любым агрессивным веществам. Пропитанные серосодержащими составами строительные материалы имеют низкое водопоглощение, сохраняют низкую паропроницаемость, обладают высокой устойчивостью к замораживанию и проявляют долговечность при атмосферном воздействии, что позволяет долгое время защищать строительные блоки и конструкции от агрессивных влияний [11].

В исследованиях [11, 13] были проведены испытания нескольких составов серосодержащих золь-гелей, приготовленных методами физической и химической конденсации. Физическая конденсация представляет собой растворение серы в ацетоне или этаноле путем вливания концентрированного раствора серы в воду образуя золь серы. Принцип химической конденсации заключается в ОВ (окислительно-

восстановительной) реакции между хлороводородной кислотой и тиосульфатом натрия, в результате которой получается тиосерную кислоту, которая при своем разложении образует золь серы.



Таким образом получение коллоидного раствора на основе технической серы, является наиболее перспективным и малозатратным с точки зрения сырьевой базы, так как имеет низкий расход денежных средств при производстве. Однако, основной проблемой подобных составов является их нестабильность с течением времени и невозможность их применения в широких промышленных масштабах. При получении коллоидного раствора и введения серы в состав материала необходимо учитывать высокую степень полиморфности серы, которая обусловлена особенностями структуры.

1.4 Фазовые переходы технической серы при нагреве

По результатам анализа литературных данных посвященных фазовым переходам серы при нагревании видно, что при воздействии температуры у серы происходит активная полимеризация с образованием макромолекул имеющих различную длину соединений.

В основу принципа упрочнения бетонных изделий положено капиллярное всасывания и сорбционная способность поглощения поверхностью пористых материалов жидких сред. И в том числе расплава распределенных в объеме бетона частиц серы, с последующей его кристаллизацией в капиллярах, обеспечивающей основной эффект упрочнения.

Очевидно, что при плавлении серы в массе бетона происходит изменение скорости полимеризации, а также учитывая водородный показатель цементной матрицы влияющих на формирование концевых групп линейных молекул полимера, что приводит к уменьшению молекулярной массы и вязкости расплава.

Тепловые эффекты и структурный переход из орторомбической в моноклинную решетку элементной серы, а также плавления и полимеризация, лежат в температурном интервале ниже 200 °С. Метод ДСК является наиболее эффективным инструментом для прогнозируемости поведения и исследования явлений разложения, структурных переходов в твердом состоянии, плавления полимеризации и образование новых веществ в интервале температур до 700 °С для термопластичного материала.

Известно [14], что на кривой ДСК серы имеется три тепловых эффекта, соответствующие структурному переходу, плавлению и полимеризации. В целях исследования сопровождающихся структурных изменений трансформации энергетического состояния кристаллической решетки серы были проведены термические исследования с помощью дифференциального сканирующего калориметра со скоростью нагрева 20 °С/мин.

На дериватограмме ДСК порошка серы, представленном на рисунке 1, располагаются три эндотермических эффекта: первый из которых

соответствует структурному переходу серы из кристаллической решетки орторомбической симметрии S_α в моноклинную S_β (интервал температур от 104°C до 118°C), второй - плавлению серы (интервал температур от 119°C до 133°C), а третий, лежащий в интервале $170\text{-}206^\circ\text{C}$, соответствует процессу полимеризации серы и сопровождается резким увеличением вязкости.

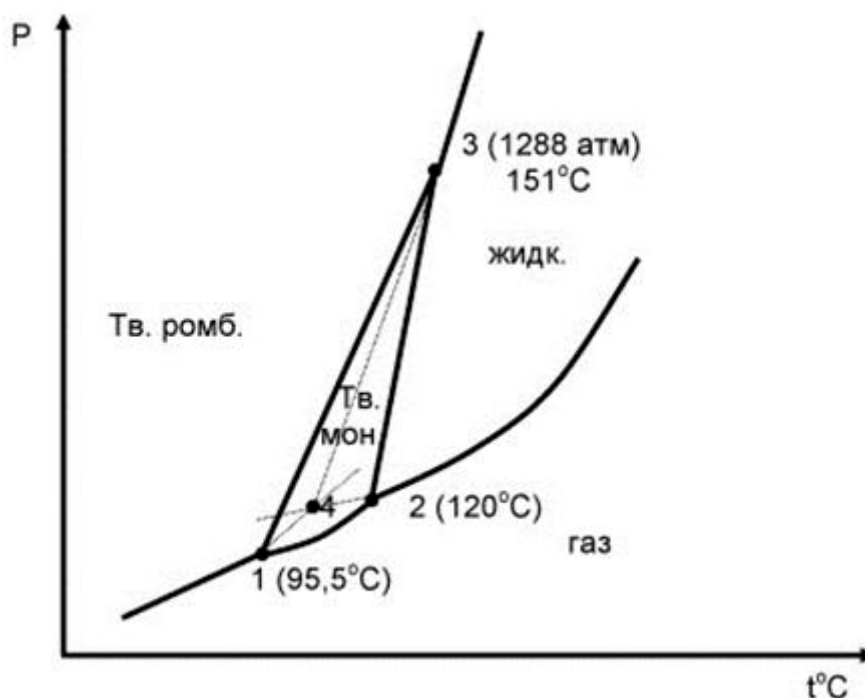


Рисунок 1. Фазовые переходы технической серы [14]

Переход из α серы в β серу находясь в температурном интервале от 104°C до 118°C рисунок 1, экстремум пика приходится на 111°C энергия перехода соответствует $11,9$ Дж/г. В температурном интервале с 118°C до 133°C происходит плавление серы до жидкого состояния, максимальный пик приходится на 123°C , а энергия перехода соответствует $46,51$ Дж/г. В этом температурном интервале сера находится в виде жидкости, которая представляет собой свободно, движущиеся в виде колец молекулы S_8 . Общая энергия двух тепловых эффектов - структурного и плавления составляет $\Delta E_f = 58,41$ Дж/г.

Процесс полимеризации серы при более высоких температурах имеет свои отличия. Начало процесса полимеризации в температурном интервале

от 70°C до 206°C, экстремум этого пика наблюдается при 189°C, энергия перехода соответствует ΔE_p полимеризация $\Delta E_p - 19,35$ Дж/г.

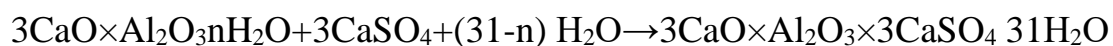
Таким образом, введение термопластической добавки оказывает значительное влияние на всю систему, уплотняя структуру аморфными новообразованиями. В свою очередь, данная модификация позволяет получить изделия с высокими эксплуатационными показателями, для их применения в агрессивных условиях.

1.5. Анализ процессов сульфатной коррозии цементного камня

Эксплуатация цементных композиций производится в самых агрессивных условиях и подвергается коррозионному воздействию двух основных видов разрушения искусственного каменного материала.

В процессе сульфатной коррозии происходит увеличение в объеме искусственного камня, в результате возникающее внутреннее напряжение превышает собственную прочность в связи с чем цементный камень разрывает изнутри. В результате в нем образуются трещины и происходят отслаивания. Негативное влияние на бетон, в процессе его эксплуатации, оказывают сульфато-содержащие растворы. В основном это природные или сточные воды. Данное воздействие приводит к увеличению кристаллов этрингита и как следствие возрастание внутреннего напряжения [15, 16, 17].

Образование комплексной соли протекает согласно реакции:



В порах цементной системы формируется трехсульфатный гидросульфалоюминат, в связи с чем и происходит эктазия цементного камня в 2-4 раза. В тоже время с меньшей интенсивностью и напряжением кристаллизуется моносульфалоюминат, что не вызывает какого-либо критического эффекта [16].

На интенсивность разрушения оказывают влияние следующие факторы:

1. Содержание щелочей в цементе;
2. Содержание цемента в бетоне;
3. Количество заполнителей, реагирующих с щелочами;
4. Температура и влажность;
5. Проницаемость бетона;
6. Поступление щелочи извне.

Содержание щелочей в цементе

Протекание деструктивной реакции сульфатной коррозии возможно только в том случае, если компоненты, входящие в состав цемента, восприимчивы к щелочам, а также содержат повышенное количество раствора гидроокиси щелочного металла повышенной концентрации. Исходя из этого основными предпосылками реакции сульфатной коррозии служит обильное проникновение влаги и гидроокиси натрия и калия.

Данные щелочные соединения поступают к месту протекания реакции преимущественно из цемента [17]. Наряду с щелочными сульфатами, имеющиеся в воде затворения, исходно связанные в виде сульфатов и вследствие высвобождающиеся при гидратации, и щелочами, содержащимися в минералах клинкера, в случае цементов, имеющих в своем составе гранулированный доменный шлак и золу уноса, щелочи могут так же поступать из данных АМД. [16, 17]

Определение процентного содержания активной щелочи в доменном шлаке происходит по следующей формуле:

$$N_a = N_{\text{общ}}(1 - 1,8N^2)$$

N_a – содержание активной щелочи $\text{Na}_2\text{O}_{\text{экв}}$, масс. %;

$N_{\text{общ}}$ – общее содержание щелочи $\text{Na}_2\text{O}_{\text{экв}}$, масс. %;

N – гранулированный доменный шлак, частей.

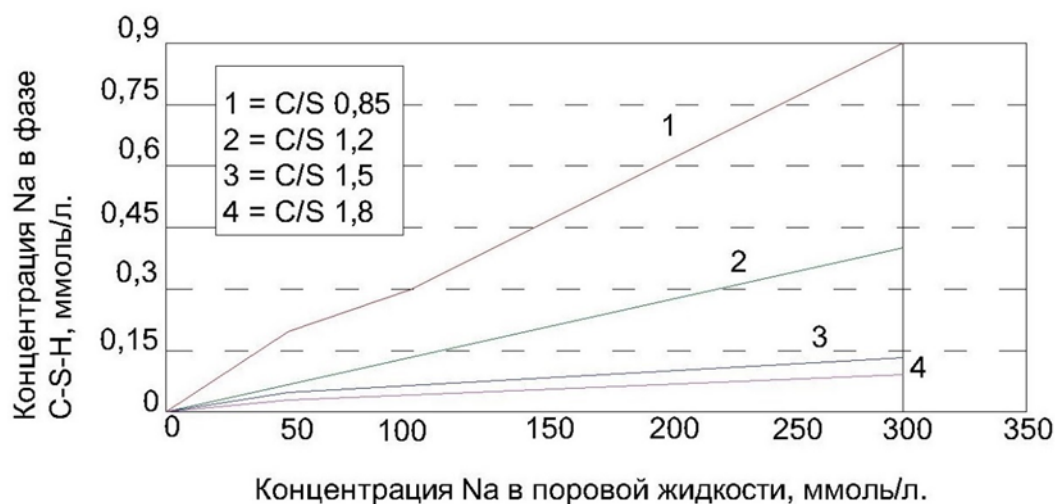
Реакция сульфатной коррозии происходит, как правило, только тогда, когда в бетоне использованы заполнители из горных пород, восприимчивых к щелочам или цемент, содержащий щелочные сульфаты, и этот бетон эксплуатируют во влажной среде. При этом сульфатная коррозия, вызывающая разрушение, возможно только в том случае, если предельно допустимое содержание щелочи превышено. По результатам продолжительных наблюдений за сооружениями и за лабораторными образцами была фиксирована предельно допустимая концентрация щелочей в цементе $N \leq 0,6$ масс. % [15, 18], в пределах данного порога

концентрации в бетоне не происходит никаких разрушений при условии, отсутствия поступления щелочи извне.

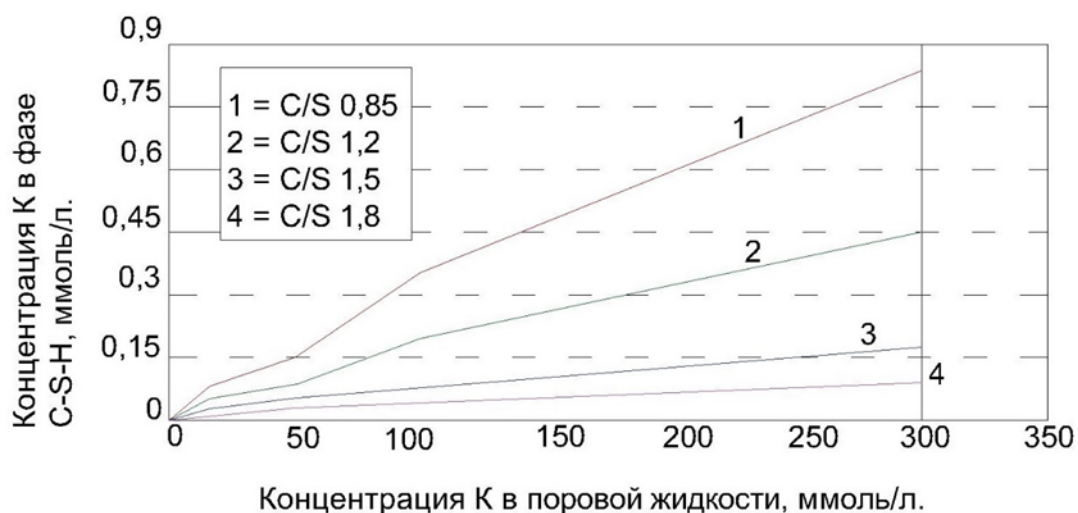
Несмотря на это, предельное значение не гарантирует полного исключения протекания реакции сульфатной коррозии, как показывает практика [18] деструктивные процессы могут развиваться и при крайне низком содержании $\text{Na}_2\text{O}_{\text{экв}}$.

Точного нижнего значения pH, выраженного в числовом эквиваленте, при превышении которого не происходят деструктивные процессы сульфатной коррозии не существует. Ориентиром можно принимать концентрацию OH^- 300 ммоль/л или $\text{pH}=13,5$. В случае поступления щелочей извне данное значение недействительно [17]

Содержание в поровой жидкости щелочей зависит не только от выделившихся из состава цемента щелочных сульфатов, но и связывания данных щелочей продуктами реакции. При этом, главным образом щелочи связываются фазами C-S-H, причем с изменением соотношения Ca/Si проявляются связывающие способности фазы C-S-H, рисунок 2 [18].



(а)



(б)

Рисунок 2. Соотношение C/S а) влияние концентрации Na б) влияние концентрации К [18]

В фазах С-С-Н, низкое содержание C/S присуще цементам, при помоле которых были введены минеральные добавки, в тоже время у без добавочных данное соотношение высокое. В процессе исследований было отмечено, что фазы С-А-С-Н связывают гораздо больше щелочи, чем фазы С-С-Н.

Содержание цемента в бетоне

Содержание щелочей в поровой жидкости бетона, вызывающее сульфатную коррозию также зависит и от содержания цемента в бетоне данная зависимость наглядно представлена на рисунке 3.

$$m_n = z \times 2n$$

m_n – количество щелочей в 1 м³ бетона, кг/м³

z – содержание цемента в 1 м³ бетона, кг/м³

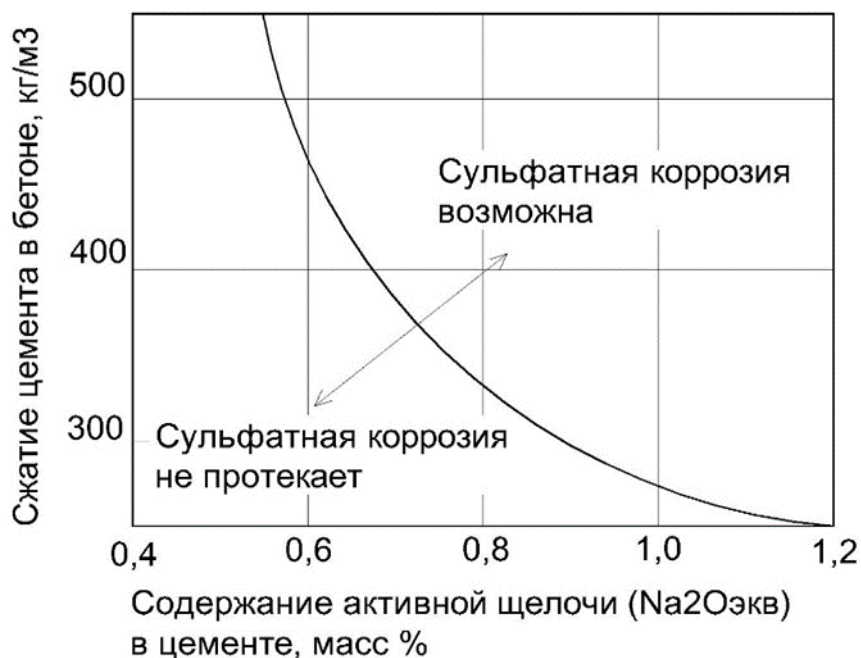


Рисунок 3. Зависимость протекания сульфатной коррозии от содержания активной щелочи [18]

Количество заполнителей, реагирующих с щелочами

Интенсивность протекания сульфатной коррозии, приводящей к разрушению бетона, при определенном заполнителе и определенном содержании щелочи зависит, в значительной мере, от гранулометрии заполнителя, восприимчивого к щелочам. При исследованиях [19, 20] было выявлено, что расширение испытываемого образца, обусловленное эктазией цементного камня в следствии сульфатной коррозии, увеличивается с повышением содержания заполнителя, восприимчивого к щелочам [17].

Температура и влажность

Протекание реакции сульфатной коррозии возможно только во влажных условиях и в первую очередь протекает на наружной поверхности бетонных сооружений. При температуре 20 °С для начала реакции сульфатной коррозии необходима влажность не менее 80-90 %. В случае чередования циклов «увлажнение – высыхание» вода испаряется с поверхности, а щелочи остаются [18].

Проницаемость бетона

Возможность протекания сульфатной коррозии в бетоне, на прямую зависит от проницаемости бетона и тем самым возможности щелочей проникать вглубь цементного камня.

Одним из важнейших факторов, влияющих на проницаемость, является водоцементное отношение. Низкое водоцементное отношение приводит к более плотной структуре бетона. Вследствие этого замедляется проникновение щелочей к зернам заполнителя, а также уменьшается проникновение воды извне и вместе с ней растворенных в ней солей [19].

Поступление щелочи извне

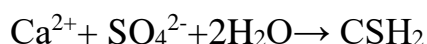
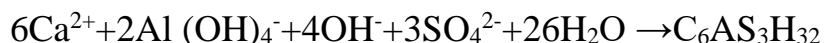
Содержащаяся в поровой жидкости гидроксид щелочного металла, поступающая в первую очередь, из цемента и частично из добавок, содержащих щелочи. Так же возможно поступление щелочей из заполнителей, содержащих щелочи [20].

Щелочи могут поступать извне, например, из морской воды или размораживающих средств.

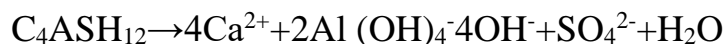
Сульфатная коррозия часто рассматривается как взаимодействие между твердыми фазами в цементном камне с растворенными Na_2SO_4 и MgSO_4 в корродирующем растворе. Однако реакции между катионами и анионами в растворе в незначительной мере независимы; например, раствор Na_2SO_4 может вызвать как сульфатную коррозию, так и щелоче-силикатные реакции, а MgSO_4 вызывает сульфатную коррозию и реакции, в результате которых образуется брусит. Сульфатная коррозия ведет к образованию этtringита и часто гипса [17, 20].

Исследования сканирующей электронной микроскопии показывают на то, что основной причиной появления трещин, является массивные сrostки кристаллов этtringита вокруг частиц заполнителя. Гипс также может формироваться в аналогичных зонах контакта. Кроме того, этtringит и гипс могут образоваться в порах цементного камня, а также на участках, подвергающихся воздействию агрессивной среды [21]. При этом

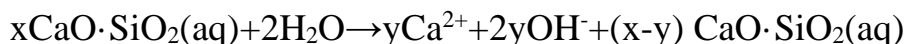
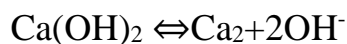
СН (или Ca(OH)₂) исчезает, а отношение Ca/Si в С-S-H, образовавшемся из алита или белита, уменьшается, превращая его в H₂SiO₃. Таким образом, влияние сульфатов на СН и С-S-H аналогично карбонизации. Расширение в основном обусловлено образованием этtringита и в меньшей степени – гипса. Как этtringит, так и гипс образуются из раствора, кристаллизация протекает по уравнениям:



Ионы Al(OH)₄⁻, OH⁻ и некоторая часть Ca²⁺, необходимые для образования этtringита, могут поступать из не прореагировавших алюминатной или ферритной фаз. Однако основным источником Al(OH)₄⁻ в затвердевшем цементе, вероятно, является AFm-фаза, представленная моносulfатом:



Какая бы фаза ни обеспечивала поступление в раствор Al(OH)₄⁻, и OH⁻ требуется дополнительное количество ионов Ca²⁺ для образования как этtringита, так и гипса. Реакция цементного теста с растворами CaSO₄ является специальным случаем, требующим отдельного рассмотрения [22]. В других случаях СН растворяется, а С-S-H декальцинируется по уравнениям:



(x, y, a, q – коэффициенты реакции).

Указанные процессы высвобождают количество OH⁻, эквивалентное количеству иона SO₄²⁻, направляемого на образование этtringита и гипса. Если единственными катионами в растворе являются Na⁺ и K⁺, то ионы OH⁻ остаются в растворе, увеличивая суммарную концентрацию указанного иона. Если заполнитель является реакционноспособным, то это может вызвать щелоче-силикатные реакции [23].

Цементное тесто, содержащее C_3S , медленно подвергается воздействию 0,15М раствора Na_2SO_4 ; более концентрированные растворы Na_2SO_4 также воздействуют на тесто из $\beta-C_2S$. Это воздействие происходит из-за образования гипса. Щелочь Na_2SO_4 воздействует и на C-S-H, вырывает из него ионы Ca^{2+} и образуя $CaSO_4$. Если концентрация ионов Ca^{2+} в водном поровом растворе, с которым находится в контакте, снижается, а этому способствует образование этtringита, то C-S-H подвергается воздействию агрессивной среды и является источником Ca^{2+} . Для расширяющихся цементов морфология этtringита, время и место его образования имеют первостепенное значение [24].

Выводы по 1 главе

1. По результатам проведенного анализа научно-исследовательской литературы и маркетинговых исследований серосодержащие отходы являются одними из самых многотоннажных продуктов промышленного производства. В связи с наращиванием мощностей по добыче и переработке углеводородного сырья в долгосрочной перспективе объемы серосодержащих отходов будут возрастать, что делает целесообразным применение серосодержащих отходов в материалоемких отраслях промышленности, в таких как производство строительных материалов и т. д.

2. Получаемая сера на заводах нефте- и газопереработки накапливается в отвалах и хранится, как правило, на открытых полигонах. При хранении серы на открытом воздухе протекают процессы: микробиологическое окисление серы с образованием серной кислоты, сублимация и выветривание, выброс остаточных H_2S и SO_2 , окисление серы под действием внешних факторов, взаимодействие серы с углеводородами с образованием серосодержащих органических соединений.

Необходимо отметить, что применение технической серы в производстве в основном зависит от чистоты химического состава. Данный показатель напрямую зависит от условий хранения отхода, однако добиться химической чистоты возможно лишь при хранении серы в жидкой форме или в специально оборудованных ангарах, что в свою очередь ведет к значительному удорожанию отхода. Хранение серы осложняется тем, что сера относится к взрывоопасным веществам и для предотвращения возгораний и взрывов требуется применение специальных дорогостоящих систем вентиляции и пожаротушения.

Производство, хранение и транспортировка больших объемов технической серы сопряжены с высокими текущими и капитальными затратами и представляют серьезную экологическую проблему для

населения близлежащих городов. Перспективным решением данной проблемы является внедрение материалоемкие отрасли промышленного производства, не требующие повышенной химической чистоты отхода.

3. Установлено, что в настоящее время техногенная сера используется в ряде материалоемких отраслей, таких как сельское хозяйство, химическое производство и строительное материаловедение. В строительном производстве серу применяют для изготовления серобетонов, сероцементов, нанодисперсных добавок, мастик и различного рода покрытий. При этом, необходимо отметить, что изделия на основе серосодержащих отходов не получили повсеместного применения так как являются узконаправленными продуктами, применяемыми в основном в условиях воздействия радиационного излучения и агрессивной среды.

4. Установлено, что свойства композиционных и композитных материалов на основе термопластичного вяжущего имеют прямую зависимость от межфазных переходов технической серы. При нагревании более 160 °С происходит образование полимерной формы, переходящей в устойчивую кристаллическую α - модификацию. Межфазный переход сопровождается изменением плотности, что в свою очередь приводит к объемным деформациям, оказывающим негативное влияние на внутреннее напряженное состояние. Помимо этого, необходимо отметить химическую активность серы в расплавленном состоянии. В данном состоянии сера способна вступать в химическое взаимодействие с широко распространенными в строительной практике веществами. Это делает ее весьма перспективным материалом для решения задач строительной отрасли.

5. Рассмотрены основные процессы, сопровождающие протекание коррозии цементного камня, из чего следует что основными проблемами повышения коррозионной стойкости цементного камня является его проницаемость и реакционно активные компоненты бетона. Решение

данных проблем оптимально при комплексном подходе, сочетающим воздействие на поровую структуру изделия и его минералогический состав.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В целях экспериментального изучения влияния коллоидного раствора серы на эксплуатационные характеристики изделий на основе гидравлических и воздушных вяжущих была проведена двухэтапная серия экспериментов и детальное исследование с помощью самых современных методов физико-химического и физико-технического анализа. Процесс эксперимента строился на установлении принципиальной схемы межмолекулярного взаимодействия в процессе изготовления золь-геля. Помимо этого, исследовался механизм пропитки изделий на минеральном вяжущем и полимеризации мономера в поровом пространстве.

В процессе проведения экспериментального этапа была установлена степень влияния обработки технической серы органическим растворителем на структуру дисперсионной системы золь-геля и повышение ее гидрофильности частиц технической серы. На основании данной взаимосвязи и дополнительного анализа научно-исследовательской литературы, была разработана серия экспериментов с целью разработки метода термической активации и установления влияния термоактивации модифицированной серы в объеме образца.

Для проведения исследований была оптимально подобрана материально-техническая база и разработан план проведения физико-химических и физико-технических испытаний.

2.1 Материалы, используемые в исследовании

Для изучения влияния насыщенного раствора серы и термопластичной добавки на цементную и гипсовую матрицы использовались:

- техническая сера, сорт 9998, согласно ГОСТ 127.1-93;
- органический растворитель, ГОСТ 2768-84;
- дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72;
- гипс марки Г4, ГОСТ 125-79;
- портландцемент марки ЦЕМ I 32,5Н Горнозаводский цементный завод;
- речной песок с модулем крупности $M_k = 1,75$; соответствующего группе мелких песков согласно ГОСТ 8736-2014, в качестве заполнителя;
- сульфат натрия ГОСТ 21458-75.

2.1.1. Характеристики используемых материалов

В качестве основного компонента для изготовления золь-геля и термопластичной добавки использовали техническую серу, представленную на рисунке 4, отход производства топливно-энергетического комплекса.

Молекулярное строение технической серы представляет собой связанные в зигзагообразные кольца, состоящие из восьми атомов. Все взаимодействие между молекулами происходит без образования некомпенсированных электрических зарядов на поверхности. Данное строение кристаллической решетки определяет слабую смачиваемость серы водой, это связано с небольшим краевым углом смачивания ($18\text{—}22^\circ$). Тем не менее, сера имеет хорошую смачиваемость органическими жидкостями. Вместе с тем, после обработки органическим растворителем угол смачивания серы резко увеличивается — до 110° .



Рисунок 4. Складирование технической серы на НПЗ [9]

В целях применения технической серы, для модификации цементной и гипсовой матрицы, производились исследования основных характеристик дисперсной фазы, включая исследование размеров частиц серы на лазерном анализаторе SALD – 7500, результаты представлены на рисунке 5.

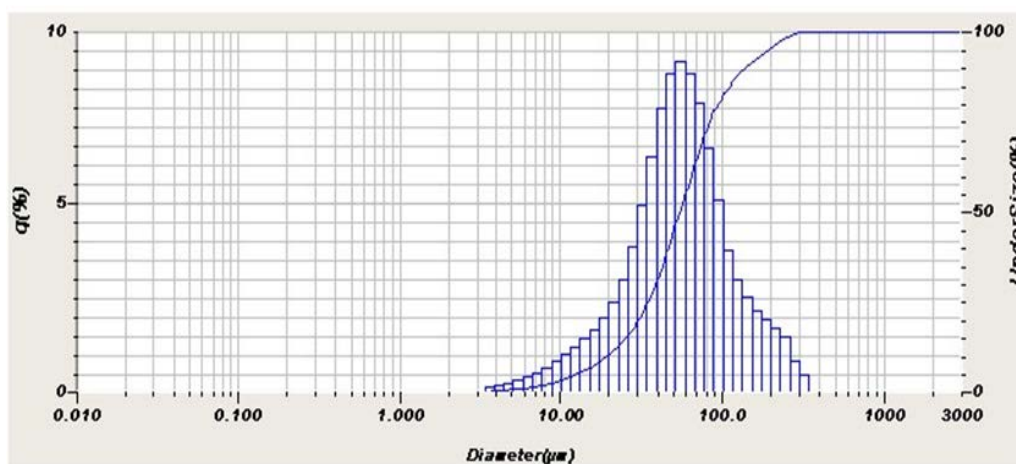


Рисунок 5. Распределение частиц технической серы по размерам

Анализ интегрального и дифференциального распределения частиц технической серы в водной среде показал, что эффективный диаметр частиц без модификации и введения дополнительных компонентов составляет 60 - 70 мкм.

В исследованиях Mohamed Sassi и Ashwani K. Gupta подчеркивается несовершенство процесса каталитической очистки, в результате которой

образуется техническая сера. Несовершенство данного процесса заключается в попадании различных примесей в конечный продукт на выходе из каталитического реактора.

Для определения вида примесей в технической сере и прогнозирования их влияния на технологию разработки состава и взаимодействие с гипсовым материалом проводился ИК-спектральный анализ на приборе IRAffinity-1. По результатам инфракрасной спектроскопии, представленной на рисунке 6, можно сделать вывод о наличии в исходном материале сажи (появление пика в интервале частот 1600-1500 см^{-1}), а также кислотных остатков SO_3^{2-} (поглощение в области 844,82 см^{-1}) и SO_4^{2-} (линии поглощения в области 1120,64 см^{-1} и 698 см^{-1}). Присутствие данных примесей можно объяснить несовершенством процесса Клауса [3].

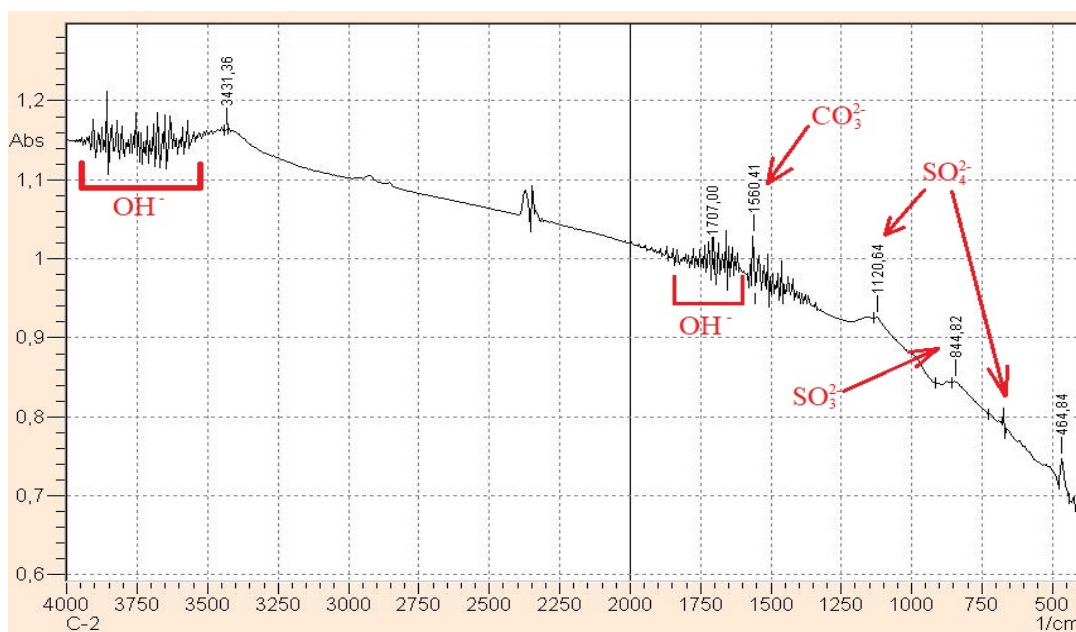


Рисунок 6. ИК спектральный анализ технической серы

По результатам анализа результатов ИК спектроскопии были выявлены стандартные соединения соответствующее паспорту качества [25], а также незначительная примесь углерода.

Исходя из проведенного лабораторного исследования и анализа литературных источников следует, что техническая сера производства

нефтеперерабатывающего завода «ТАНЕКО» г. Нижнекамск, Республика Татарстан, оптимально подходит для проведения исследования.

Сера является неметаллом, она нерастворима в воде, при этом может быть растворена во многих органических растворителях. Необходимо отметить следующее, растворимость серы в том или ином растворителе зависит от ее качественного состава, обусловленного технологией получения. В связи с этим существуют разночтения в данных о растворимости серы. Поэтому, несмотря на предоставленные данные в паспорте качества [25], представленные в таблице №1, первоначальное исследование исходного материала технической серы имеет большое значение для дальнейшего подбора растворителя [2].

Таблица №1 Характеристики и химический состав технической серы [25]

№	Наименование показателя	Единица измерения	Показатели
1	Форма частиц	-	Полусферическая
2	Насыпная плотность	г/см ³	1,3
3	Массовая доля серы	%	99,99
4	Массовая доля золы	%	0,005
5	Массовая доля органических веществ	%	0,005
6	Массовая доля воды	%	0,01

По результатам вышеприведенных исследований и исходя из исследований [5, 17] оптимальным растворителем для изготовления золя на основе серы был выбран органический растворитель, имеющий оптимальные характеристики по растворимости серы (при 25 °С равна 2,08) и влиянию на гипсовые системы [1]. Молекулярная масса растворенной серы по криоскопическим и эбулиоскопическим определениям составляет 240—292, т. е. преимущественно соответствует S₈[5].

2.1.2. Методика изготовления пропиточного состава и его применение

Приготовление состава на основе золь-гель технологии проходило согласно разработанной методике с учетом физико-химических свойств компонентов.

Синтез золя проходил в два этапа:

1. Первый этап заключался в диспергировании технической серы
 - а) первоначально происходит загрузка компонентов (органический растворитель и сера в соотношении 4:1) и подвергается механическому перемешиванию;
 - б) следующая стадия — это диспергирование с помощью лабораторного диссольвера с фрезой при 1500 об/мин в течение 60 минут.
 - с) после диспергирования полученную суспензию фильтруют, с целью удаления крупных частиц дисперсной фазы.

2. В процессе второго этапа, отфильтрованную жидкость добавляют в дистиллированную воду в соотношении 1:2 и перемешивают до появления однородного цвета состава. Полученная суспензия переливалась в лабораторную ванну для проведения импрегнирования гипсовой и цементной матрицы различными методиками.

Оценка влияния золь-геля на воздушное вяжущее

Исходная смесь изготавливалась с использованием воздушного вяжущее на основе сульфата кальция CaSO_4 - гипс. Применялся гипс марки Г-4, соответствующий требованиям ГОСТ 125-79. Тонкость помола: максимальный размер фракции 0,63 мм, остаток на сите 0,2 – 14%. Подвижность П2. Нормальнотвердеющий.

Заливка образцов гипсового камня проходила параллельно с приготовлением золя. Образцы изготавливались в форме образцов-балочек размерами 40×40×160 мм, для подготовки составов применялось тесто нормальной густоты, образцы выдерживали в нормальных условиях 2 часа, после чего происходила поверхностная пропитка двумя способами:

- объемная пропитка, при которой образцы выдерживали в изготовленном составе от 0-90 минут

- обмазка кистью поверхности образцов-балочек с последующим испытанием на прочность и водостойкость и определения влияния на характеристики изделия.

Пропитка золом на основе технической серы имеет ряд специфических закономерностей, которые необходимо учитывать при применении данной технологии. При пропитке достигается более глубокое проникновение в исходный материал при атмосферном давлении. В извлеченных из пропиточного состава образцах, при температуре окружающей среды, происходит полимеризация золя с образованием аморфных образований.

Оценка влияния золь-геля на гидравлическое вяжущее

В целях проведения исследования влияния золь-геля на цементную матрицу, изготавливались призмы размерами 40×40×160 мм. Для приготовления смеси использовался портландцемент марки ЦЕМ I 32,5Н Горнозаводского цементного завода и речной песок с модулем крупности $M_k = 1,75$. Химический и минералогический состав цемента согласно паспорту качества представлен в таблице 2.

Таблица №2 Химический состав портландцемента ЦЕМ I 32,5Н

Материал	Содержание компонентов, %												
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O / K ₂ O	FeO	Проч	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ЦЕМ I 32,5Н	64-66	20,5-21,5	4,5-5,3	4,5-5,0	2,5-3,5	0,5-1,0	≤1,0	≤0,1	-	64,0-66,0	10,0-11,0	5,0-7,0	12,5-13,5

Образцы выдерживали в течение 2 дней при нормальных условиях набора прочности, после чего происходила поверхностная пропитка двумя способами:

- объемная пропитка, при которой образцы выдерживали в изготовленном составе от 0-90 минут

- обмазка кистью поверхности образцов-балочек с последующим испытанием на прочность и водостойкость для определения влияния на характеристики изделия.

Основываясь на анализе литературных источников, следует, что механизм пропитки золь-гелем на основе технической серы не имеет принципиального отличия от пропитки гипсовых образцов. Несмотря на это, для определения различия в механизме пропитки и полимеризации необходимо подробное изучение помощью самых современных методов методов физико-химического анализа.

2.1.3. Методика изготовления модифицирующей добавки и ее применение

Бикомпонентный золь технической серы представляет из себя коллоидную систему склонную к агрегативной неустойчивости. При этом, как следует из исследований [26], агрегативная неустойчивость преодолевается адсорбцией ионов или молекул растворителя на частицах дисперсной фазы. При дроблении комовой серы до мелкодисперсного состояния суммарная площадь всех частиц дисперсной фазы увеличивается. Вследствие чего, частицы приобретают избыточную энергию и увеличивается адсорбция.

В результате синтеза золя на основе серы, на поверхности частиц скапливаются адсорбированные частицы дисперсной фазы, но при этом, воздействие органического растворителя приводит к снижению ее поверхностного натяжения и позволяет, после просушивания, использовать обработанный мелкодисперсный серный порошок в качестве добавки в гипсовую и цементную матрицы.

В целях снижения количества лабораторных экспериментов при подборе состава многокомпонентных систем, а также для оптимизации составов по физико-механическим и эксплуатационным свойствам цементных и гипсовых матриц, использовали метод математического планирования эксперимента.

2.2. Обоснование и применение математического планирования

Подбор оптимального состава для достижения максимальной эффективности от введенного в матрицу модификатора, является первоочередной задачей для обеспечения запрашиваемых физико-механических и эксплуатационных характеристик, необходимых для внедрения в промышленное производство получаемого материала.

На основании вышеприведенного условия перед проведением экспериментального этапа исследования, было проведено планирование серий экспериментов. В процессе изучения свойств композиционного материала использовали метод математического планирования эксперимента.

В данном исследовании [27] изучаемыми факторами влияния на физико-технические характеристики материала стали: В/Г отношение в смеси (x_1), В/Ц отношение в смеси (x_1), соотношение сера - гипс (x_2), соотношение сера - цемент (x_3) и время диспергирования/обработки добавки (x_4). Интервалы значений для факторов представлены в таблице 3.

Таблица №3 Факторы влияния на физико-технические характеристики материала

Фактор	Интервал значений	Обозначение параметра
В/Г отношение	0,5-0,7	X_1
Количество серы (от массы гипса)	2 - 10%	X_2
Время диспергирования	15-30 мин.	X_3

Результаты проведенного исследования обрабатывались с помощью методов математической статистики. Помимо получения среднего значения измеренной величины требуется получение ее отклонения от этой величины. Для этого определялся размах ряда R полученных величин, показывающий разброс между минимальным и максимальным показанным

значением для каждого из испытаний. Также рассчитывается коэффициент вариации вычисленных данных V :

$$V = \frac{S_m}{R_m}, \text{ где}$$

R_m – среднее фактическое значение прочности образцов;

S_m – среднее квадратичное отклонение результата прочности, МПа.

$$S_m = \sqrt{\sum (R_i - R_m)^2 / (n-1)},$$

где R_i - фактическое значение прочности отдельного образца.

В зависимости от полученного коэффициента вариации возможно изменять количество образцов, подлежащих проведению последующих испытаний.

Таблица №4 Зависимость количества испытываемых образцов от коэффициента вариации

Коэффициент вариации	$V \leq 5$	$5 < V \leq 8$	$V > 8$
Требуемое число образцов шт, не менее	2	3-4	6

Количество образцов может быть от 2 до 6 образцов на испытание каждого из составов. Исходя из ГОСТ 23789-79 принимается по 3 образца на каждый замес, но при пересчете коэффициента вариации количество изготавливаемых балочек может быть изменено согласно таблице 4.

Основной задачей метода является составление уравнения, наглядно описывающее полученные экспериментальные данные, и позволяет сделать вывод о взаимосвязи полученных результатов, а также определить приоритетность влияния одних факторов относительно других.

2.3. Квантово-химическое моделирование процессов взаимодействия компонентов состава

С целью отражения степени взаимодействия мелкодисперсной серы с органическим растворителем использовали программного обеспечения Hyper Chem.

Данный выбор был обусловлен влиянием различных факторов на отдельные свойства, из этого следует что, экспериментальные исследования межкомпонентного взаимодействия коллоидной системы весьма сложны, дороги и в большинстве случаев не дают однозначного ответа на причины изменений изучаемых характеристик. Значимую помощь в определении влияния отдельных факторов на различные свойства изучаемой системы способно дать квантово-химическое моделирование. Современный уровень программного обеспечения позволяет получить новые теоретические данные о строении и свойствах коллоидных систем.

На начальном этапе развития информационных технологий подобное моделирование ограничивалось катастрофической недостаточностью вычислительных ресурсов. При этом, даже в упрощенном виде, время расчета поведения небольших кластеров атомов определялось месяцами. В настоящее время уровень развития аппаратного ускорения, развития нейросетей и программного кода делают целесообразным использование как суперкомпьютерных установок (многотерафлопсной и даже петафлопсной мощности), так и гридполигонов, объединяющих большое количество высокопроизводительных ресурсов.

2.4. Современные методы исследований композиционных составов

2.4.1. Исследование физико-механических свойств композиций

Формирование эксплуатационных характеристик цементного камня складывается из технологических процессов, а также вида и количества добавок.

Предел прочности при сжатии и при изгибе модифицированных цементных и гипсовых композиций определяли на образцах-балочках 20х20х160 мм. Испытания на коррозионную стойкость проводились на образцах-кубах с геометрическими размерами 20×20×20 мм.

Испытания проводились на прессе ПГМ-100МГ4-А – определение предела прочности при изгибе и сжатии цементных образцов производились в соответствии с ГОСТ 310.4-81. Предел прочности определяется в кгс/см² при изгибе балочки сечением 40×40 мм на пролёте 100 мм при постоянной скорости нарастания нагрузки 5 кгс/с.

Плотность цементного камня является одним из основных эксплуатационных показателей, формирующийся из массы вещества, содержащаяся в единице объема, не считая пор.

Для определения изменения плотности изготавливались образцы 20х20х20 мм. Определение плотности производилось с помощью прибора GE Phoenix Vtomex M300 в научно-исследовательском центре «AdMaS» г.Брно, Чешской Республики.

GE Phoenix Vtomex M300 - многоцелевая рентгеновская микрофокусная КТ-система для 3D метрологии и анализа с напряжением/мощностью 240 кВ/320 Вт или 300 кВ/500 Вт. Система позволяет распознавать детали размером менее 1 мкм, что делает ее лучшей среди компактных систем с трубкой на 300 кВ.

Система имеет нанофокусную трубку, использование 2-х трубок позволяет значительно повысить универсальность и получать детальную 3D-информацию для широчайшего диапазона образцов.

Помимо этого, в приборе установлен детектор нового поколения с размером пикселя 100 мкм, программная опция позволяет автоматизировано сканировать объект и в дальнейшей перспективе оснащения роботом: позволяющем применять систему для потокового КТ-контроля. При этом процесс контроля будет полностью автоматизирован, начиная от загрузки образцов, с дальнейшим подбором параметров сканирования, выполнением сканирования, обработкой 3D-модели и заканчивая выводом отчета по заданной форме.

GE Phoenix Vtomex M300 - является первой промышленной КТ-системой, оснащенной технологией коррекции рассеянного рентгеновского излучения, что особенно важно для контроля сильнопоглощающих изделий на основе железа, никеля, например, турбинных лопаток. Данная технология представляет собой программно-аппаратный комплекс, который в автоматизированном режиме убирает артефакты рассеянного излучения из 3D-модели, что позволяет получать лучшие результаты в сравнении с обычной томографией на плоскопанельный детектор.

Таким образом, томографический анализ дает исчерпывающую информацию о физико-механических свойствах образцов. Такие показатели как плотность, размер пор, наличие внутренних нарушений, качество распределения твердой фазы в массе образца, представляются в формате 3D модели с повышенной точностью. Использование информации компьютерной томографии целесообразно использовать не только для оценки текущего физико-механического состояния, но и для прогноза долговечности материала.

2.4.2. Исследование физико-химических свойств

На основании полученных результатов, в целях подробного изучения, модифицированных гипсовой и цементной матрицы, проводился спектр исследований для определения физико-химических свойств материалов. В данной научно-исследовательской работе для оптимизации составов и исследования свойств серных композиционных материалов применялись следующие методы физико-химического анализа: растровая электронная микроскопия с EDX анализатором, ИК- спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, дифференциально сканирующая калориметрия, лазерный гранулометрический анализ.

Инфракрасный спектральный анализ модифицированных гипсовых и цементных матриц

Инфракрасная спектроскопия образцов производилась на ИК-Фурье-спектрофотометр «IRAffinity-1», регистрирующий спектры адсорбции различных веществ и измерения коэффициентов пропускания в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹. Погрешность спектрофотометра по шкале волновых чисел составляет ± 0,5 см⁻¹. Интерференционные фильтры в рабочем диапазоне осуществляют фильтрацию высших порядков. При смене фильтров на ИК-спектре самописец показывает пики поглощения. Приготовление образцов происходило следующим способом: твёрдый материал измельчали в агатовой ступке ручным способом до состояния «пудры». Образец измельченной и высушенной сырьевой смеси в количестве 2-5 мг наносили ровным слоем на крышку кюветы и зажимали второй крышкой, после чего устанавливали в рабочую зону. Идентификация ИК-спектров исследуемых порошков проводилась с помощью открытых баз данных ИК спектров, а также справочного пособия «Физико химические методы анализа» [28, 29].

Растровая электронная микроскопия

Методика анализа растровой электронной микроскопии – является наиболее точным и распространенным методом, для анализа различных искусственных и природных материалов. Применяется для получения информации о морфологии материала, кристаллической структуре, химической и электронной структуре и определении кристаллографических параметров исследуемого материала.

Растровая электронная микроскопия контрольных и модифицированных образцов проводилась на приборе РЭМ TESCAN MIRA3 XMU. Данный прибор позволил получить изображения микроструктуры образцов с высоким разрешением, помимо этого, получена качественная и количественная информация о химическом составе объекта с привязкой к поверхности скола.

Дифференциально сканирующая калориметрия (TGA/DSC анализ)

Для интерпретации процессов взаимодействия, определяющих изменения физико-технических параметров гипсовых и цементных матриц, проводился анализ методом дифференциально сканирующей калориметрии.

Сущность термического анализа заключается в определении температур, при которых изменяется физическое состояние вещества или его химический состав [30, 31, 32].

Термический анализ основан на определении изменения:

1. Энергии – дифференциальный термический анализ (ДТА);
2. Веса (массы) – термогравиметрический анализ (ТГ);
3. Размеров образца – дилатометрия (ДМ);
4. Электропроводности и вязкости исследуемого вещества.

В процессе термического анализа одновременно могут быть использованы комплексно два или все четыре определения.

Анализ гипсовой и цементной матриц проводили с помощью дериватографа марки TGA/DSC1 ЗАО «Меттлер-Толедо Восток».

Лазерный гранулометрический анализ

Определение гранулометрического состава, удельной поверхности частиц, средний диаметр сырьевых компонентов осуществлялось с помощью лазерного анализатора размеров частиц SALD модели SALD - 7500 nano. Принцип действия прибора основан на расшифровке дифракционной картины, образующейся в результате рассеивания лазерного излучения на исследуемых микрочастицах образца-порошка.

Рентгенофлуоресцентный анализ модифицированного гипсового состава

Для интерпретации аллотропного состояния серы в модифицированном образце проводился спектральный анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.

При анализе используется характеристическое (линейчатое) излучение, определяемое только природой вещества антикатада. В качестве антикатада при съемке исследуемого порошка образца использовалась медь, длина волны которой $K_{Fe_{\text{ср}}} = 1,93728 \text{ \AA}$, и в качестве гасителя b – лучей использовался угольный монохроматор. Подготовка образцов материала происходила следующим образом: несколько миллиграммов образца перетиралось в керамической ступке, после чего порошок приклеивался к кювете из органического стекла при помощи нитроцеллюлозного клея, который не дает пиков отражения при рентгеноструктурной съемке. При дифрактометрической съемке угол отражения θ выставлялся автоматически, шаг его равнялся $0,015^\circ$ – через каждые $0,015^\circ$ производилось фиксирование образца в течение 5 секунд, при этом производилась запись интенсивности отражения рентгеновских лучей с помощью программы «INDEX». Результаты выдавались в электронном виде, в файлах с расширением «*.dat», в виде координат угла поворота 2θ и интенсивности. Спектр каждого образца содержал координаты 760-762 точек. По найденным для каждого максимального пика

интенсивности значениям θ и известной длине волны λ применяемого рентгеновского излучения использовалось уравнение Вульфа–Брегга для расчёта значения межплоскостного расстояния d . Оценка относительной интенсивности пиков при дифрактометрической регистрации производилась по высоте данного пика от точки его максимума до линии фона по 10 – бальной (или 100 – бальной) шкале.

После получения рентгенограммы производилось её индицирование с помощью программы «INDEX», подпрограммы качественного фазового анализа «PHAN». Программа предназначена для проведения качественного фазового анализа по рентгеновским спектрам для образцов с известным химическим составом. Программа позволяет работать как с экспериментальным спектром, полученном съёмкой по точкам на автоматизированном дифрактометре (формат файла «*.dat»), так и с набором линий спектра, измеренных вручную по диаграммной ленте потенциометра при съёмке на запись. Для анализа избирались наиболее интенсивные линии на рентгенограмме исследуемого образца. При определении фазового состава исследуемых композитов сравнивали отвечающий им набор межплоскостных расстояний и интенсивностей соответствующих линий рентгенограмм с данными для эталонных веществ. Интенсивность определялась по высоте пиков над фоном [33].

Для определения аллотропного состояния серы в модифицированном образце проводился спектральный анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.

Полученные рентгенограммы контрольного и модифицированного составов показывают наличие в структуре образцов серы, тип А16 (характерные полосы отражения $d_{\alpha} = 3,84; 3,44; 3,32; 3,21$). Расшифровка рентгеновских спектров затруднено наличием сульфатсодержащих компонентов в модифицированной матрице.

Использование методов РФА позволяет с высокой точностью подтвердить наличие и состав минеральных новообразований.

2.5 Определение коррозионной стойкости

Проведенный анализ научно-технической литературы показал, что техническая сера обладает уникальными свойствами, позволяющими определить перспективные направления создания строительных композитов на ее основе. По результатам исследований А.И. Бусева в книге были изложены основные физико-химические свойства [34].

Исходя из исследований Бусева можно сказать о том, что техническая сера в жидком и твердом состоянии является диамагнитной из чего следует что сера является диэлектриком. Помимо этого, сера в обычных условиях является инертным материалом и не взаимодействует с кислотами, щелочами и незначительно растворяется в органических растворителях. Основываясь на анализе литературы по коррозионной стойкости серы и серосодержащих материалов можно утверждать о целесообразности испытания модифицированного бетона на сульфатную коррозию.

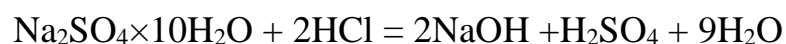
Для испытания на коррозионную стойкость изготавливались образцы модифицированного бетона, кубы $20 \times 20 \times 20$ мм, исследования проводились на предмет снижения прочности в сульфатной среде при нормальных температурах $T_{\text{в}} = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.

В целях воссоздания условий воздействия агрессивной среды был приготовлен однонормальный раствор сульфата натрия. В процессе испытания образцов-кубов на воздействие сульфатной коррозии образцы помещались в лабораторные стеклянные сосуды, которые выдерживались в течение 7, 14, 28 суток.

Для создания агрессивной сульфатной среды использовались следующие исходные компоненты:

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- глауберова соль по ГОСТ 4171-76.

Гидролиз соли протекает по формуле 12 «сильное основание – сильная кислота»:



Определим формальность раствора 1N Na_2SO_4 f, она по реакции равна 1; для приготовления раствора объемом 300 мл (300 см^3), нормальностью $C_n = 1$, необходимо знать молярную массу порошка $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$:

Массу найдем из формулы:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}) = [2 \times 23 + 32 + 2 \times 16 + 10 \times (2 + 16)] = 322 \text{ а.е.м.}$$

Массу порошка $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ для приготовления рабочего раствора найдём из выражения: $m = C_n \times M_f \times V = 1 \times 322 \times 300 = 3,06$ (г), где C_n - нормальность раствора, m - масса растворенного вещества, M - молярная масса вещества, f - фактор эквивалентности вещества, V - объем раствора, в см^3 .

Для ускоренного определения сульфатостойкости образцов было решено использовать потенциометрический метод. Данная методика основана на привязке динамики выделения гидроксида кальция к продолжительности эксперимента и прочностным показателям. При этом расчет количества гидроксида кальция производится по результатам титриметрического анализа и результатов измерения водородного показателя (рН).

Методика работы с рН- метром и титрование растворов

В целях получения расчетных данных, для формирования целостного представления о процессе сульфатной коррозии в модифицированной цементной матрице применялись титриметрический анализ и рН метр рН-150МИ для определения водородного показателя.

Методика приготовления раствора:

Дистиллят температурой $20 \pm 1^\circ\text{C}$ наливали в мерный цилиндр, в воду высыпали порошок $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали в лабораторном сосуде в течение 3-5 мин. до полного растворения соли в воде.

Образцы помещались в лабораторные сосуды, после чего заполнялись приготовленным раствором. Съёмка показателей рН раствора и титрование

проводилось каждые 2 дня в течение первых 7 суток после погружения и в дальнейшем каждые 3 дня вплоть до отметки в 28 суток. Лабораторные сосуды с образцами хранились при комнатных температурах ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

В качестве титранта я использовался 5% раствор серной кислоты H_2SO_4 , которая при взаимодействии с фенолфталеином давала нейтрализацию розового цвета индикатора, превращая раствор в прозрачный.

Определение степени кислотности производилось с помощью рН-метра, что дает возможность проведения более точных измерений. Принцип работы рН-метра основан на реализации потенциометрической системы анализа.

В работе использовался рН метр рН-150МИ, в процессе проведения потенциометрического анализа, использовались следующие вещества: серная кислота H_2SO_4 , фенолфталеин, дистиллированная вода.

Таким образом, рН - метр представляет собою милливольтметр. Особенностью такого милливольтметра является очень маленький входной ток, так что он может измерять напряжение с самых разных электродов, в том числе стеклянных, через который большой ток не проходит. Кроме того, рН-метр пересчитывает напряжение в единицы рН.

С целью измерения в раствор погружали два электрода: индикаторный (измерительный) и электрод сравнения. Потенциал индикаторного электрода относительно раствора линейно зависит от величины рН раствора.

Количество выделившегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получали в результате твердения и набора прочности образцов цементных растворов в агрессивной среде при нормальных температурах ($20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$).

рН-метр не может измерить потенциал одного электрода. Он должен измерять напряжение, то есть разность потенциалов двух электродов.

Поэтому необходим ещё электрод сравнения, потенциал которого подается на второй вход рН-метра.

Электрод сравнения служит нулем отсчета. Это устройство, которое поддерживает постоянную величину разности потенциалов между своим выходом (который подключается на вход рН-метра) и точкой в растворе, куда погрузили его рабочую часть. Его потенциал относительно раствора не зависит от присутствия других ионов в растворе и вообще от состава раствора.

Таким образом, между измеряемой рН-метром величиной напряжения и значением рН раствора возникает линейная связь.

В процессе проведенных исследований наблюдалась динамика выделения гидроксида кальция в течении 28 суток, а также количественный показатель потери $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из состава цементного камня. По итогам проведенного эксперимента была составлена диаграмма, отражающая скорость протекания сульфатной коррозии в контрольном и модифицированном образце.

Выводы по 2 главе

Исходя из вышеприведенных данных в исследовании применены следующие компоненты: портландцемент марки ЦЕМ I 32,5Н; речной песок; техническая сера, сорт 9998; органический растворитель; жидкость затворения; дистиллированная вода; гипс марки Г4; сульфат натрия ГОСТ 21458-75.

Для детального рассмотрения воздействия термопластичной добавки и золь-геля на структурообразование гипсовой и цементной матриц, применены следующие приборы анализа и оценки: TGA/DSC1 ЗАО «Меттлер-Толедо Восток», ИК-Фурье-спектрофотометр «IRAffinity-1», анализатор размеров частиц лазерный SALD модели SALD -7500 nano, «ДРОН-3М», промышленный томограф GE Phoenix Vtomex M300, «рН-150 МИ», ПГМ-100МГ4-А, растровый электронный микроскоп – TESCAN MIRA3 XMU.

На сегодняшний день, степень изученности модификации цементных и гипсовых матриц термопластичными добавками и золь-гелями незначительна. При этом, несмотря на недостаточную изученность, данная методика имеет большой потенциал для научных исследований и практического применения.

Оценка степени влияния коллоидного раствора и структурирующей добавки на формирование цементной и гипсовой матрицы производилась согласно разработанному плану физико-химических и физико-технических испытаний. Разностороннее рассмотрение воздействия модификаторов на основе технической серы позволит получить детальную информацию о механизме воздействия на минеральные системы.

В целях определения долговечности полученной модифицированной цементной матрицы образцы были испытаны на воздействие сульфатной коррозии. Предложенная методика испытания на коррозионную стойкость основана на теории гетерогенных процессов. Данный метод основан на

рационально подобранных геометрических размерах образцов; пропорционально рассчитанной концентрации агрессивной среды и теоретически обоснованной системе оценки коррозионной стойкости. В целях обеспечения максимального приближения результатов к реальным условиям рекомендуется использовать основные положения теории подобия. При этом, в качестве количественного критерия степени коррозии модифицированного строительного материала может быть взят показатель выделения гидроксида кальция.

Глава 3. Результаты математического планирования и квантово-химического моделирования

3.1. Результаты квантово-химического моделирования процессов взаимодействия компонентов базового и модифицированного составов

В настоящей работе использовались квантово-химические методы расчета процесса межмолекулярного взаимодействия органического растворителя с технической серой, с помощью программного комплекса Hyper Chem 10. По результатам анализа межмолекулярного взаимодействия компонентов золь-геля, были получены данные о длинах межмолекулярных связей и углах смещения.

При использовании оптимально подобранной программы, был выбран метод и базис обеспечивающие точность передачи энергетических и геометрических параметров для изучения лиофильной системы. При использовании программы оценивались переходные состояния двойной системы «сера–растворитель», а также уровень влияния органического растворителя на поверхность частиц технической серы.

В дальнейшем проводится интерпретация и оценка полученных вариантов химических взаимодействий, протекающих в лиофильной системе и прогнозирование свойств разрабатываемой термопластичной добавки

На сегодняшний день возможности цифровых технологий позволяют выполнять высокоточные расчеты химических свойств соединений с повышенным уровнем надежности.

Расчет компонентов составляющих золь-гель систему

Рассматриваемая в данном исследовании бикомпонентная золь-гель система включает в себя органический растворитель и техническую серу.

Данная золь-гель система была разработана в качестве пропитки для изделий на минеральном вяжущем с целью улучшения его эксплуатационных характеристик.

Ниже приведены результаты моделирования структуры основных компонентов. На рис.№7 представлена структура молекулы технической серы (α модификация- S_8) находящаяся в исходном состоянии.

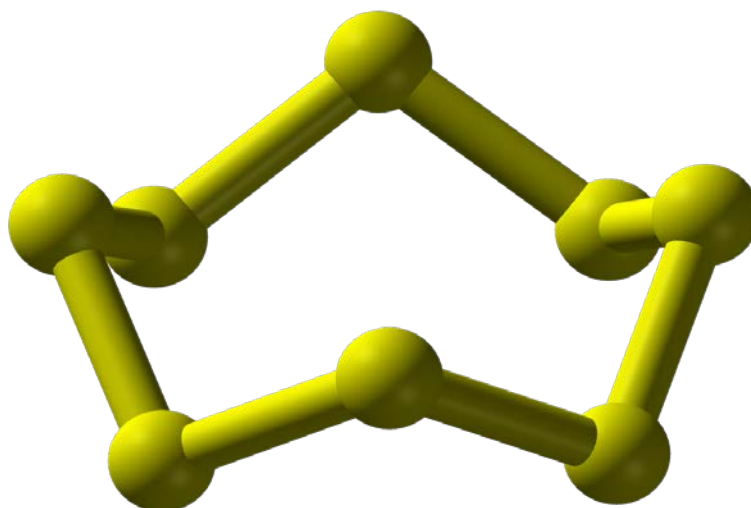


Рис.№7 Структура α - модификации технической серы до обработки органическим растворителем

На следующем рис.№8 представлен элемент молекулярной структуры дисперсионной фазы золь-геля до диспергирования.

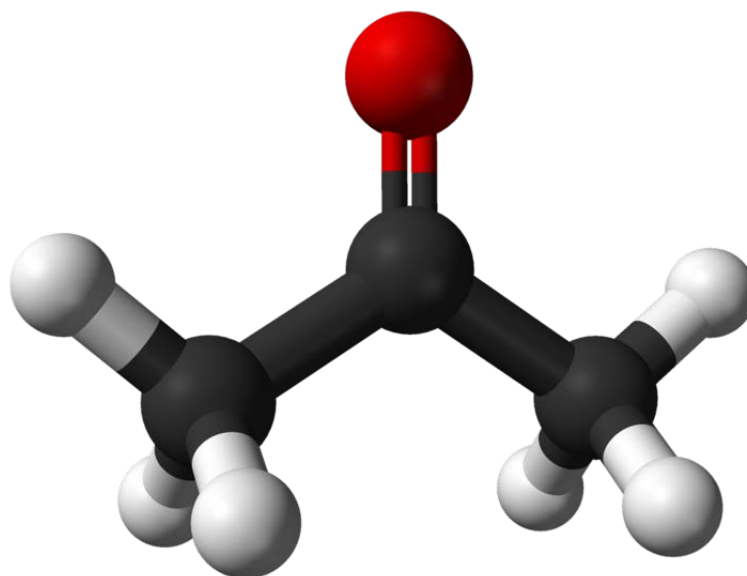


Рис.№8 Элемент молекулярной структуры органического растворителя до диспергации

В процессе диспергирования происходит частичное растворение (2,08г. на 100г. растворителя при 25°С) технической серы в органическом растворителе, а также происходит модификация поверхности не растворенных частиц серы.

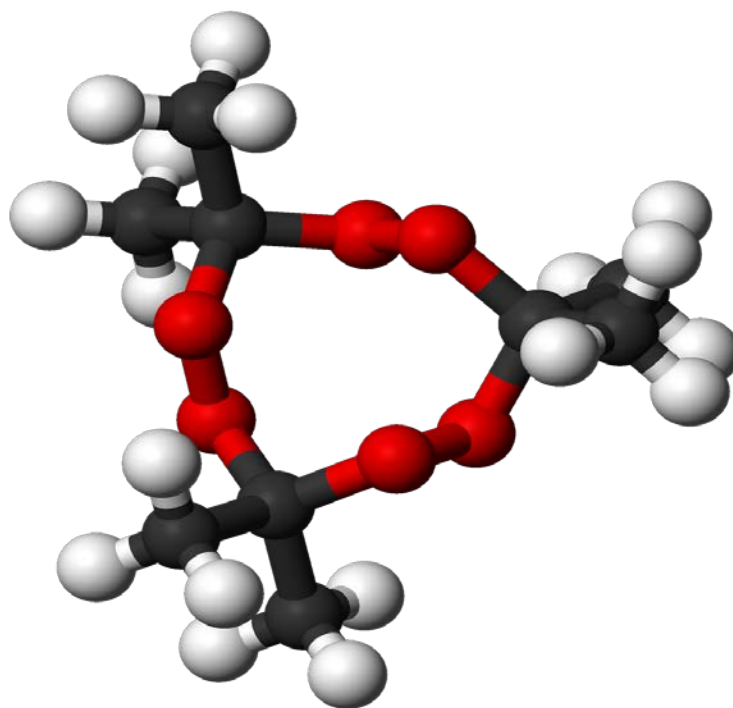


Рис.№9 Молекулярная структура золь-геля после диспергирования

Результаты моделирования молекулярной структуры, получившегося золь-геля представлены на рис.№9, а также по результатам геометрической оптимизации, приведенными в таблице №5 Исходя из результатов моделирования, возможно достаточно точно отследить изменения длин связей в получившемся золь-гель системе.

Таблица №5 Взаимодействие технической серы с органическим растворителем

Длина связи/ валентный угол	До оптимизации AM1	AM1 в кубе растворителя	Справочные данные
O=C	0,126	0,112	0,122
C-C	0,164	0,158	0,155
S-O-S	-	0,187	0,157
C-H	110,1°	101,4°	109,5°
S-S	0,197	0,257	0,206

По результатам расчета межмолекулярного взаимодействия были установлены аспекты взаимодействия мелкодисперсной технической серы с органическим растворителем. Расчеты показали, что расстояния между ближайшими молекулами уменьшается, а также происходит изменение углов, это связано с встраиванием в структуру органического растворителя молекулярной серы. При этом происходит уплотнение структуры полученного бикомпонентного золь-геля, что в свою очередь позволяет пропитывать изделия на минеральном вяжущем.

В процессе применения бикомпонентного золь-геля при пропитке, эффект заполнения пор оказывается более эффективным нежели у однокомпонентных мономеров. Поскольку плотная молекулярная структура золя позволяет ему удерживаться в порах в процессе полимеризации (от испарения или растворения).

Поэтому эффект заполнения пор полимером, оказывается на уровне оптимально значения, что приводит к упрочнению структуры образца. При этом, молекулярная сера оказывая влияние на структуру мономера при полимеризации, способствует повышению гидрофобности образца.

Исходя из полученных данных проведенного моделирования, влияние технической серы на структуру применения золь-геля можно разделить на два этапа:

Первый этап - заключается в формировании новых химических связей между органическим мономером и растворенной молекулярной серой, таким образом молекулы серы уплотняют структуру растворителя заполняют между реакционно активными группами. При этом необходимо отметить, что период активности молекул серы в мономере ограничен и как следствие происходит коагуляция и выпадение в осадок.

Второй этап - заключаются в изменении процесса полимеризации, при котором образующийся полимерный каркас становится более инертным и менее растворимым за счет присутствия молекулярной серы в своем составе.

В результате, внесенные изменения в состав мономера внесли незначительные изменения изменение в микроструктуру пропитанного образца, это связано с несовершенством компонентного состава золь-геля требующим доработки в области стабильности состава и увеличения периода его активности. Наблюдаемые изменение в структуре полимерного каркаса рассматриваются в ряде научных исследований [35, 36, 37] как главный фактор влияния золь-геля на эксплуатационные свойства материала. Структурные изменения порового пространства находят свое отражение повышении прочности изделий и в незначительном снижении водопроницаемости в модифицируемых композициях.

На основании результатов квантово-химического моделирования было принято решение провести математическое планирование экспериментальных этапов на примере влияния золь-геля на гипсовую матрицу.

3.2. Результаты математического планирования сочетания и соотношения компонентов базового и модифицированного составов

В целях разработки технологии производства многокомпонентной системы на основе термопластичной добавки, а также оптимизации состава для обеспечения требуемых физико-механических и эксплуатационных характеристик средствами математического моделирования было проведено планирование эксперимента по модификации гипсовой и цементной матрицы.

На основании вышепоставленных условий до начала практического этапа серии экспериментов было проведено их математическое планирование. В целях изучения свойств модифицированного материала использовался метод многофакторного эксперимента. В случае с гипсовой матрицей изучаемыми факторами влияния на эксплуатационные характеристики материала были выбраны:

1. В/Г отношение в смеси (x_1), количество серы (от массы гипса) (x_2).

Интервалы значений для факторов представлены в таблице 6.

Таблица № 6 Факторы влияния на физико-технические характеристики материала

Фактор	Интервал значений	Обозначение параметра
В/Г отношение	0,5-0,7	X_1
Количество серы (от массы гипса)	2 - 10%	X_2

Структура двухфакторного эксперимента представлена в таблице 7 с уровнями варьирования факторов, а также в таблице 8 представлены экспериментально полученные результаты.

Таблица №7 Структура математического планирования эксперимента на гипсовой матрице

	В/Г	X_1	С/Г	X_2
X_0	0,68	0	0,084	0
Δx	0,1	-	0,084	-
X_{imax}	0,8	+1	0,12	+1
X_{imin}	0,6	-1	0,02	-1

Таблица №8 Результаты проведенного экспериментального исследования гипсовой матрицы

N	x ₁	x ₂	В/Г	С/Г	y _э	y _р	Δy
1	-1	+1	0,6	0,084	15,632	15,32	-0,312
2	+1	+1	0,7	0,081	16,98	17,21	0,23
3	+1	+1	0,7	0,12	17,061	17,53	0,469
4	+1	-1	0,81	0,02	15,83	15,44	-0,39
9	0	0	0,71	0	56,2	56,2	0

Для анализа полученных результатов эксперимента использовались методы математической статистики. Помимо этого, учитывалась необходимость получения не только среднестатистических показателей, но и их отклонений. Исходя из этого проводилось определение размаха ряда R полученных величин, данный показатель определяет разброс между минимальным и максимальным значением для каждого испытания. Кроме того, производился расчет коэффициент вариации вычисленных данных V :

$$V = \frac{S_m}{R_m}, \text{ где}$$

R_m – среднее фактическое значение прочности образцов;

S_m – среднее квадратичное отклонение результата прочности, МПа.

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_m)^2}{n-1}}, \text{ где}$$

R_i - фактическое значение прочности отдельного образца.

Суть метода заключается в составлении уравнения, которое наглядно описывает полученные экспериментальные данные и позволяет сделать вывод о взаимосвязи полученных результатов, а также определить приоритетность влияния одних факторов относительно других.

Таблица №9 Зависимость прочности образцов от количества вводимого модификатора в гипсовую матрицу

X	2%	5%	7%	10%
Y	15,632	16,98	17,061	15,83

1. Необходимо составить прямолинейное уравнение регрессии;
2. Оценка зависимости между полученными значениями.

Таблица №10 Результаты проведения расчетов

x	y	x-x	y-y	(x-x) ²	(y-y) ²	x ²	y ²	x·y
2	15,632	-0,25	-0,792	0,0625	0,1253	4	244,35	31,264
5	16,98	0,125	0,543	0,0156	0,2948	25	288,32	84,9
7	17,061	0,085	0,984	0,0072	0,9682	49	291,08	119,42
10	15,83	0,125	-0,735	0,0156	0,0888	100	250,59	158,3
30	56,2	-	-	0,1009	1,4771	178	1074,34	393,88

$$r = \pm \frac{\left[\frac{1}{n} \sum (x_i \times y_i) - \bar{x} \times \bar{y} \right]}{\sigma_x + \sigma_y} = \frac{\left[\frac{1}{5} \times 393,88 \right] - 5,7 \times 16,97}{0,277 + 0,655} = 0,889$$

$$y = 16,97 + 0,889 \cdot (0,655/0,277) \cdot (x-5,7) = 16,97 + 2,4x - 12,4 = 2,4x + 4,57$$

Вывод по результатам математического моделирования представленных в таблице 10: средствами математического моделирования была установлена зависимость представленная в таблице 9. Результаты проведенного эксперимента показали, что параметры X (вводимый модификатора) и Y (показатель прочности при сжатии) достаточно тесно связаны между собой. В результате эксперимента мы имеем прочность контрольного образца гипсовой матрицы в 4,57 МПа и вследствие введения 7% модифицирующей добавки происходит увеличение данного показателя на 2,4х МПа. Помимо этого, была рассмотрена возможность влияния водовяжущего отношения, но данный фактор имеет незначительную степень влияния на конечный результат, поскольку находится в непосредственной зависимости от количества применяемой термопластичной добавки.

Выводы по 3 главе

Исходя из смоделированных условий можно сделать вывод о значительном влиянии на структурообразование при применении термопластичной добавки для внутреннего импрегнирования. Применение данной добавки на гипсовую матрицу, демонстрирует стабильный набор прочность, а также повышенную гидрофобность и долговечность.

Повышение гидрофобности и коррозионной стойкости повышается за счет появления инертных и гидрофобных структур, образующихся в процессе термообработки.

Основными критерием рассматриваемыми многими исследователями как главные факторы применения термопластов, является равномерное распределение добавки в матрице, а также термическая обработка.

В данном исследовании проблема равномерного распределения добавки в матрице решается за счет предварительной обработке органическим растворителем. Наблюдаемые изменения находят свое отражение в снижении гидрофобности технической серы и равномерной распределение в смеси.

Глава 4. Результаты физико-механических и физико-химических исследований композитов

Проведенный анализ литературных и научно-исследовательских источников показал перспективность применения мелкодисперсной термопластичной добавки, подвергаемой дополнительной обработке при изготовлении золь-геля. Данная обработка дает возможность равномерного распределения частиц технической серы в объеме материала с последующей термической активацией добавки. Помимо этого, необходимо отметить, что золь-гель обладает высоким потенциалом применением в качестве пропиточного состава.

Ранее проведенные исследования [38] показали, что обработка мелкодисперсной технической серы оказывает значительное влияние на ее распределение в массе вяжущего и соответственно на физико-технические характеристики материала, изготовленного с применением термопластичной добавки. Также при высоких показателях активности золь-геля наблюдается влияние пропитки на эксплуатационные характеристики изделий на минеральных вяжущих.

В дальнейшем изложены исследования свойств и структуры полученных композиций, модифицированных структурирующей добавкой и золь-гелем.

В рассматриваемых технологиях модификации лежит ранее доказанная [39] перспективность использования технической серы в строительном материаловедении, обладающей уникальными физико-химическими свойствами. Техническая сера является продуктом переработки углеводородов и серосодержащих руд, что делает ее экономически перспективной добавкой для материалоемких отраслей производства.

Золь-гель на основе технической серы представляет собой коллоидный раствор, в процессе приготовления которого сера подвергается

химическому воздействию органического растворителя. По результатам диспергирования небольшая часть серы растворяется [5], а остальная выпадает в осадок. Полученный раствор, в процессе пропитки минеральной матрицы, полимеризуется выстраивая внутри пор полимерный каркас. При этом, следует отметить повышение гидрофильности осадка не растворившейся серы что дает возможность его дальнейшего применения в модификации минеральных матриц.

Основным компонентом термопластичной добавки является элементная сера S_8 - 99,99% [25]. Помимо этого, благодаря размерам частиц серы, находящимся в микрометровом диапазоне, данный материал является оптимальным структурным модификатором композита. В результате процесса смешивания и приготовления смеси обработанные частицы заполняют пространство между частицами заполнителя и в межпоровом пространстве гипсовой и цементной матрицы. По результатам термообработки и пропитки образуется плотный и прочный скелет композита. В свою очередь это способствует образованию инертной структуры, обеспечивающей гидрофобность и химическую стойкость материала с повышением прочностных показателей в сравнении с контрольными составами.

4.1. Влияние пропиточного состава на эксплуатационные характеристики гипсовых и цементных вяжущих

Пропитывание раствором технической серы является основным технологическим процессом получения гипсополимера [2].

Известно, что глубина проникновения пропиточного состава в материалы, полученные на основе минеральных вяжущих, зависит от целого ряда параметров характеризующих как материал в целом, так и пропиточный состав, такие как особенности порового строения и минерального состава сырья, концентрации активного дисперсного компонента, поверхностного натяжения и вязкости смеси, а также технологических условий пропитки.

Учитывая все перечисленные выше параметры, для пропитки оптимально подходят материалы, получаемые на основе гипсового гидравлического вяжущего, вследствие повышенной пористости, достигающей от 30 до 60%. Проведенные лабораторные исследования показали, что кинетика пропитки гипсового камня высокая, оптимальные показатели достигаются через 10-15 минут выдерживания в пропиточном составе и достигает максимального значения в течение 30 минут, объем состава, проникающего в материал, достигает до 20-30% от объема материала.

Как видно из показателей прочности гипсового камня после пропитки, представленных на рисунке 10, оптимальные результаты по прочности на сжатие, изгиб и водостойкость были достигнуты при следующем режиме выдержки образцов - выдержка в течение 2 часов, затем пропитка в растворе в течение 30 минут.

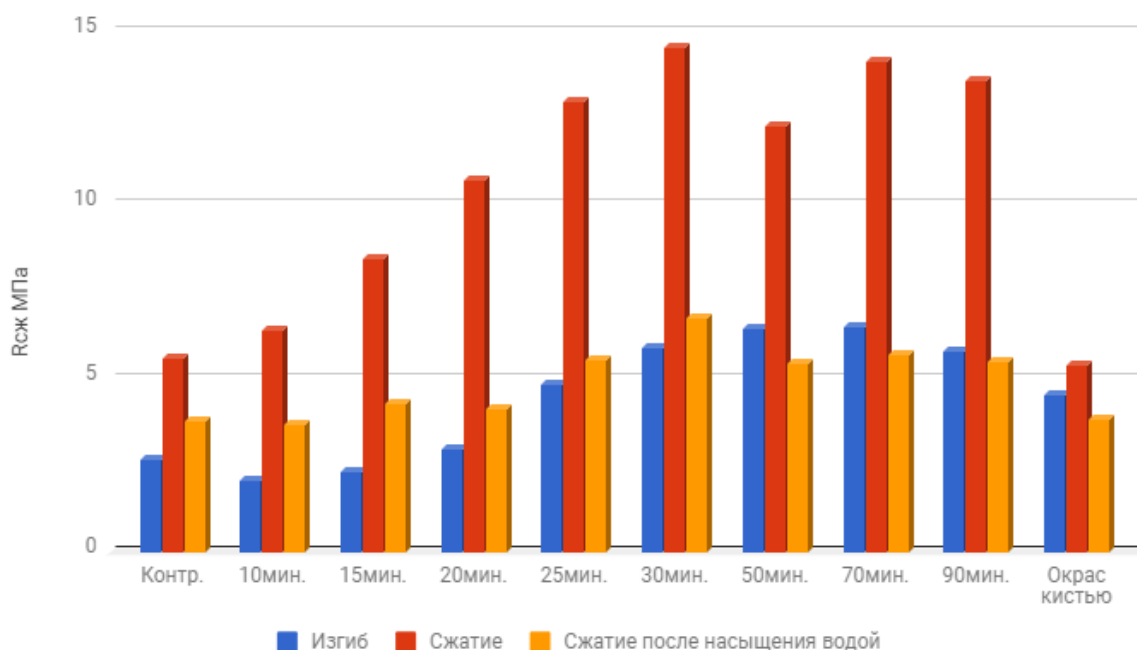


Рисунок 10. Прочность гипсового камня на 7 сутки (I - прочность на изгиб, II - прочность на сжатие, III- прочность на сжатие в насыщенном водой состоянии)

При пропитке гипсового камня максимальные значения по прочности достигались при 30 минутной пропитке $R_{сж} = 14,5$ МПа, что превышает прочность контрольного состава в 2,5 раза (рис. 10).

По результатам проведенных исследований эксплуатационных характеристик была доказана эффективность применения золы технической серы в качестве пропитки гипсовой матрицы.

Помимо этого, необходимо отметить следующее физико-технические показатели при пропитке цементной матрицы и при пропитке гипсовой системы окрашиванием образцов, незначительно отличались от контрольного, поэтому в дальнейшем исследования данных направлений.

4.2. Анализ физико-химических свойств гипсовых и цементных материалов с пропиткой

Для интерпретации процессов определяющих изменения физико-технических параметров гипсовой матрицы проводился комплекс исследований физико-химических свойств контрольного образца и образца, пропитанного в течение 30 минут.

По результатам дифференциально-термического анализа (рис.№11) можно сделать вывод о снижении температуры тепловых эффектов обработанного состава: эндотермического эффекта, обусловленного дегидратацией двуводного сульфата кальция 190 - 230°C, экзотермического пика, связанного с перекристаллизацией сульфата кальция и переходом из β-формы ангидрита (растворимого) в γ-форму (нерастворимый) 350 - 400°C и эндотермического пика, отражающего процесс разложения карбоната кальция в области 781 - 800°C.

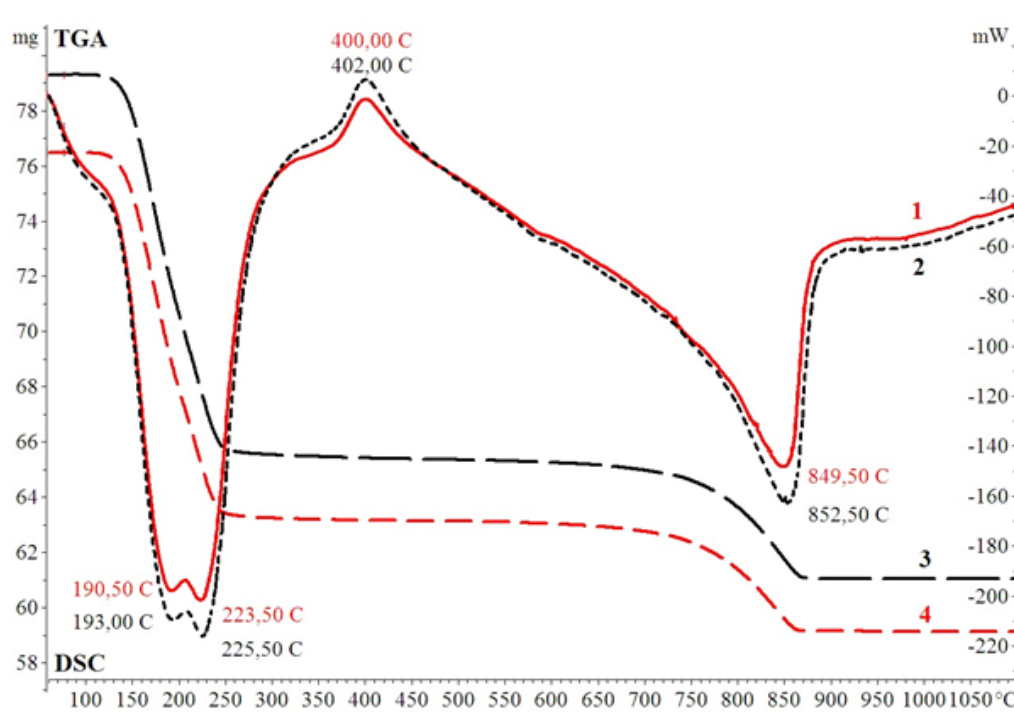


Рисунок 11. Дифференциальная сканирующая калориметрия контрольного образца (2, 3) и пропитанного в течение 30 минут (1, 4)

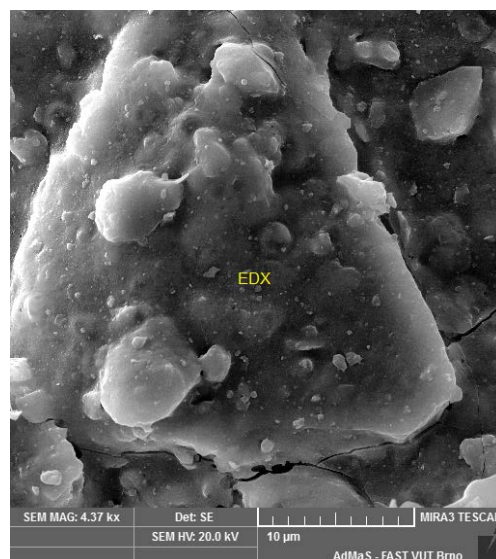
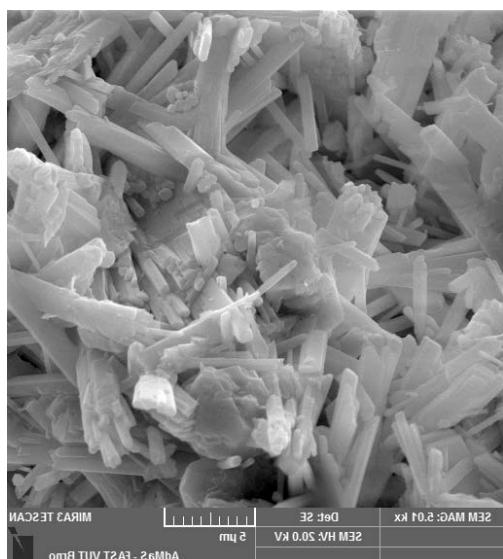
Также можно отметить, что чувствительность методики термических анализов (3-5%) не позволяет определить формирование в структуре

гипсового камня новых продуктов гидратации и остатков технической серы.

Для определения характера изменения морфологии кристаллогидратов было произведено исследование микроструктуры композитов с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ TESCAN MIRA3 XMU в исследовательском центре технического университета VUT в г. Брно, Чехия. Проводился анализ микроструктуры и свойств образца после пропитки в течение 30 минут, при этом для исследования были взяты две пробы образцов: проба 1 из середины образца-балочки, проба 2 с периферийного, пропитанного участка.

Как видно из микроструктуры, представленной на рисунке 12, пробы образца 1, при пропитке разработанным составом характер кристаллизации в центральной части образца меняется слабо, общие морфологические особенности остаются практически неизменными, что говорит о неполной пропитке образца составом.

Однако, при исследовании морфологических особенностей образца пробы 2 заметны значительные изменения в характере структурообразования, формируется пленочная плотная структура с аморфными включениями, которая определяет повышенные прочностные характеристики образцов.



а б

Рисунок 12. Исследование микроструктуры образца после 30 минутной пропитки, проба 1: а) микроструктура при увеличении $\times 2000$ (центральная часть образца, проба 1); б) микроструктура при увеличении $\times 10\,000$ (пропитанный участок, проба 2)

Физико-химические исследования подтвердили структурные изменения в пропитанных образцах, которые заключаются в предотвращении формирования двухводного сульфата кальция в форме пластин и оформленных кристаллов, в создании условий для образования аморфной фазы в сочетании с пленочными компонентами, что определяет повышение прочностных характеристик материала.

Полученные физико-технические параметры показали, что наиболее эффективная пропитка происходит в течение 30 минут полного погружения образцов-балочек в пропиточный состав, однако при этом водостойкость изменяется незначительно. Значительного изменения химического состава новообразований не происходит, что подтверждается результатами дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеновского микроанализа пропитанного материала.

В целях установления механизма влияния импрегнирования на структуру и эксплуатационные характеристики цементной матрицы проводился начальный комплекс исследований физико-механических свойств образца контрольного состава и образцов пропитанных в течение 10, 15, и 20 минут. Результаты проведенных испытаний представлены на рисунке 13.

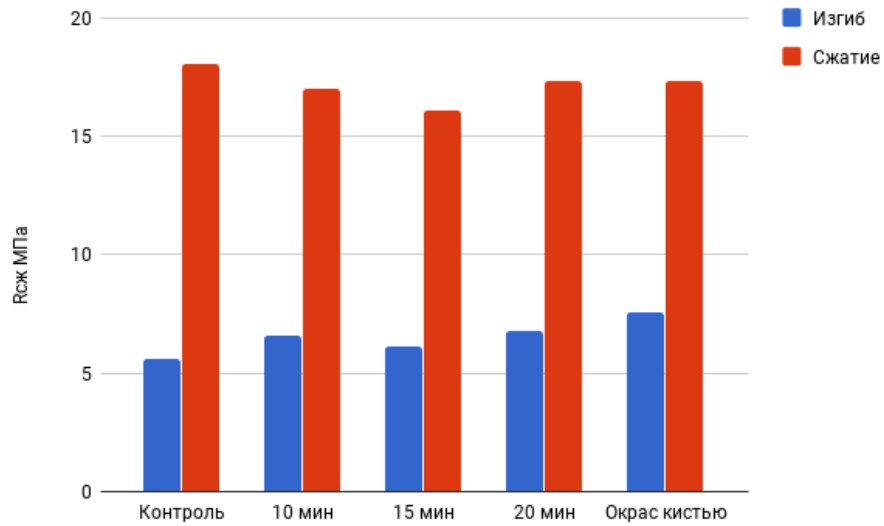


Рисунок 13. Прочность цементного камня на 28 сутки

Полученные результаты физико-механических исследований показали, что пропитка и окрас цементной матрицы не эффективны и приводят к незначительному снижению прочности образцов. В связи с этим, дальнейшее исследование в данной области были признаны не целесообразны.

4.3. Влияние использования модифицированной серы в качестве термопластичной добавки для гипсовых вяжущих

Введение технической серы в качестве компонента рецептуры технологических смесей строительного назначения позволит создать альтернативу методам утилизации данного отхода производства. Физико-технические и физико-химические свойства технической серы определяют возможность ее использования, при определенной дополнительной обработке, в качестве эффективного модификатора структуры и свойств гипсовых изделий. Результаты приведенные ниже доказывают потенциальную возможность применения данного отхода производства в качестве эффективной структурообразующей добавки, положительно влияющей на физико-технические параметры материалов на основе сульфата кальция.

Аллотропный состав серы и ее свойства, являются определяющими показателями в процессе структурообразования при термической обработке модифицированных гипсовых изделий [40]. Помимо этого, значительное влияние оказывают рецептурные и технологические факторы, варьируя которые, можно получить строительный материал с повышенными эксплуатационными характеристиками [41].

Таким образом, анализируя опыт исследований по созданию композиционных серных материалов и учитывая технологические особенности технической серы можно прогнозировать ее положительное влияние на структуру и свойства гипсового вяжущего при дополнительной обработке поверхности техногенного отхода для его равномерного распределения в объеме композита.

4.3.1 Результаты применения термопластичной добавки на структуру и эксплуатационные характеристики гипсового вяжущего

Процесс модифицирования порошка технической серы производился в ходе изготовления золь-геля [42, 43, 44] в лабораторных условиях.

Суспензия технической серы в органическом растворителе пропусклась через фильтр, отфильтрованная, нерастворенная сера прослушивалась и, в зависимости от требуемого количества, вводилась в гипсовую систему, в диапазоне от 2% до 10% от массы вяжущего с шагом в 2,5%, водо-вяжущее отношение оставалось равным у всех составов.

Для исследования влияния модифицированной термопластичной добавки, производилось изготавливались образцы гипсового камня в форме балочек размерами 40×40×160 мм, которые после распалубки в течение 2 дней набирали прочность в нормальных условиях, после этого образцы помещались в сушильный шкаф, где находились при температуре 120 °С (температура плавления и полимеризации серы) в течение 90 минут (время необходимое на равномерный нагрев стандартных образцов-балочек). После извлечения балочек из сушильного шкафа, проводилось их охлаждение, измерение линейных размеров, массы, плотности и прочности на сжатие и изгиб, водостойкости.

При изготовлении модифицированных составов, после обработки технической серы органическим растворителем было отмечено повышение смачиваемости и улучшение равномерности ее распределения в объеме композита.

Помимо этого, обработка растворителем в значительной степени оказывает влияние на снижение температуры плавления технической серы, путем растягивания моноклинной решетки и растворения части молекул серы [42, 43, 44].

Анализ полученных результатов физико-технических свойств модифицированной гипсовой композиции, представленный на рисунке 14, показал, что оптимальное количество технической серы составляет 7,5% от массы вяжущего, при введении которого в состав композиции рост прочности на сжатие составил 26%, на изгиб и 69,8%, коэффициент размягчения составил 0,876.

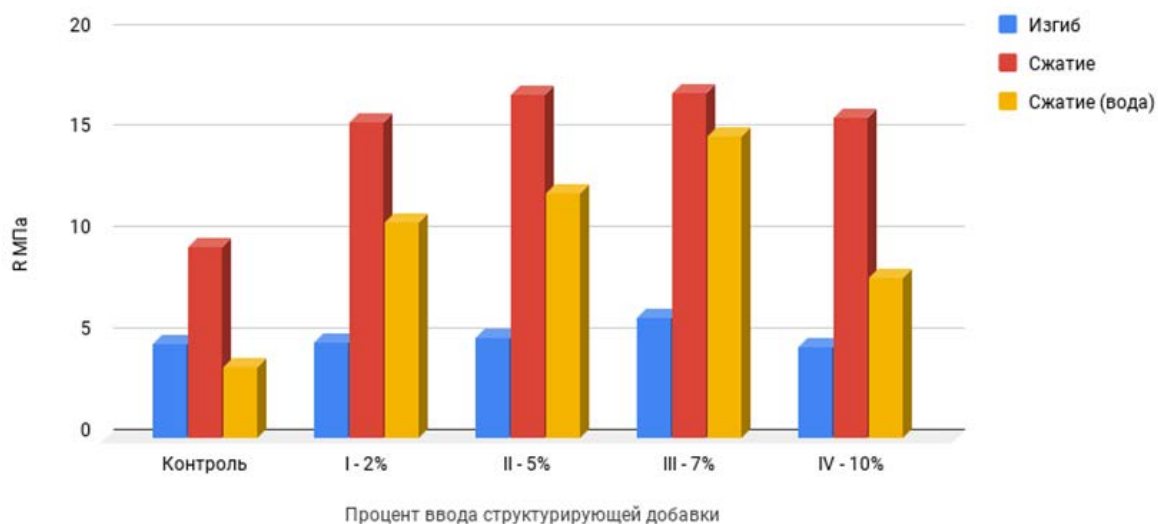


Рисунок 14. Физико-технические характеристики гипсовых композитов на 28 сутки (синий - прочность на изгиб, красный- на сжатие, желтый - прочность в насыщенном водой состоянии)

Известно, что при температуре расплава 120-160°C наблюдается незначительное образование полимерной серы. Рост механических характеристик модифицированного композита основано на структурном изменении и межфазном переходе в процессе термообработки. В исследованиях [43, 44, 45] была установлена зависимость процесса полимеризации серы от температуры и длительности нагревания, а также от компонентного состава примесей. В условиях работы серы как термопластичной добавки в гипсовом камне данного количества вполне достаточно для повышения физико-механических характеристик композитного материала.

Следует обратить внимание на то, что после обработки органическим растворителем у технической серы повышается смачиваемость, что значительно улучшает ее равномерное распределение в объеме композита.

Помимо этого, возможно обработка растворителем оказывает влияние на изменение температуры плавления технической серы, за счет изменения строения решетки и растворения части молекул серы [44, 45].

По результатам проведенных исследований введение оптимального количества обработанного модификатора с последующим нагревом образцов привело к повышению физико-технических характеристик, таких как прочность, на сжатие и изгиб (на 26% и 69,8% соответственно). При этом коэффициент размягчения составил 0,88 что позволяет классифицировать полученный материал как водостойкий. Для оценки механизма влияния добавки на гипсовую матрицу, целесообразно проведение анализов физико-химических характеристик.

4.3.2 Влияние термопластичной добавки на физико-химические характеристики гипсового вяжущего

Проведенные исследования доказывают возможность использования в качестве структурирующей добавки к вяжущим на основе сульфата кальция технической серы. При этом установлено, что предварительная обработка позволяет повысить обрабатываемость порошкообразного отхода производства, положительно влияя на смачиваемость, равномерность его распределения в объеме гипсового композита и температуру плавления.

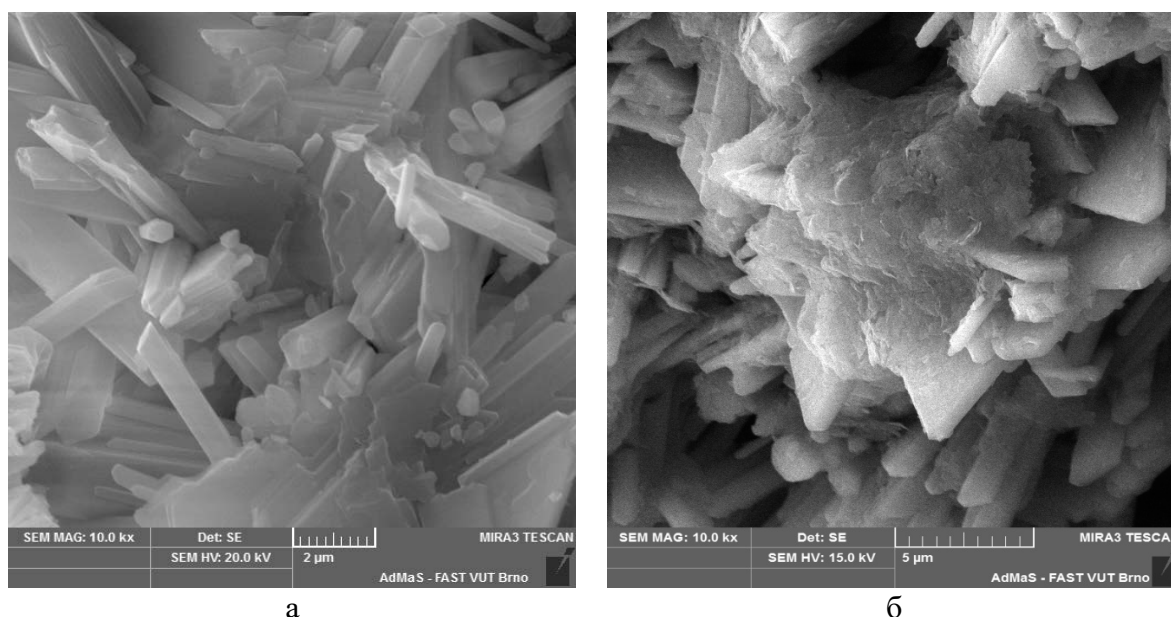


Рисунок 15. Исследование микроструктуры: контрольный образец (а), образец с введением 7,5 % модифицированной технической серы(б)

Характер изменения морфологии определялся растровой электронной микроскопией (рис. 15), результаты которой показывают, что введение технической серы приводят к изменению условий формирования структуры, которые, в конечном итоге, проявляются в образовании бóльшего количества аморфных новообразований уплотняющих структуру и способствующих повышению физико-механических характеристик модифицированных образцов.

С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии проводилось изучение процессов, характеризующих нагревание модифицированных образцов, рисунок 16.

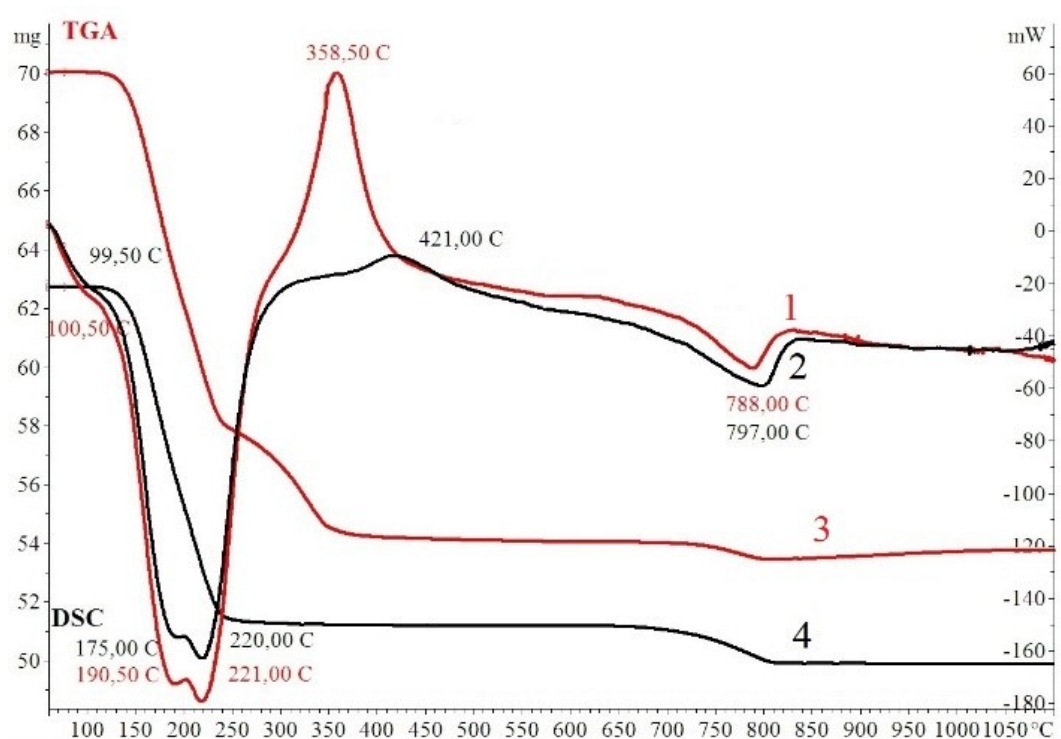


Рисунок 16. Спектры дифференциально-сканирующей калориметрии: контрольный образец (2, 4), образец с введением 7,5 % модифицированной технической серы (1, 3)

По результатам дифференциально-термического анализа можно сделать вывод о разложении двугидрата сульфата кальция до полного удаления воды в области 190 - 230°C. Отмечен экзотермический пик в

области 300 - 400°C, вызванный выгоранием серы (с образованием SO₂ и SO₃) сопровождающийся значительной потерей массы, а также в указанном диапазоне температур происходит процесс аллотропного изменения структуры ангидрита. В области 780 - 800°C эндотермический эффект, связан с разложением карбоната кальция. Сравнительный анализ ДСК спектров позволяет говорить о формировании новообразований, а также об изменении характера гидратации, вяжущего на сульфатной основе.

Для выявления характера влияния обработанной технической серы на особенности процесса структурообразования и состав композита проводился ИК спектральный анализ контрольного и модифицированного образцов, представленный на рисунке 17.

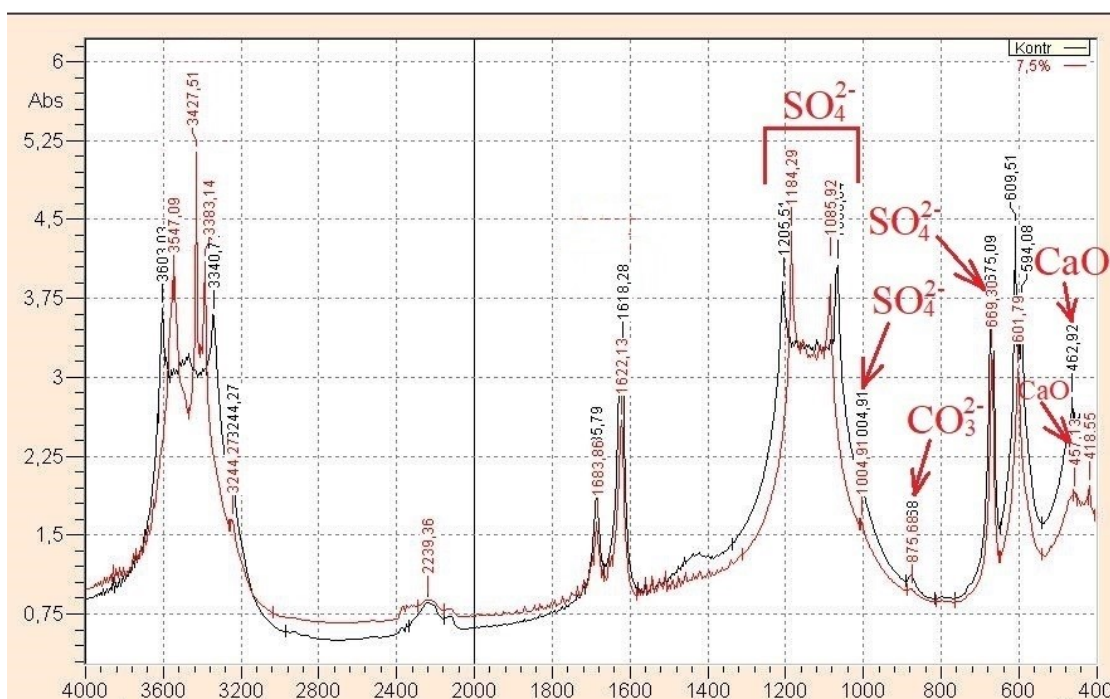


Рисунок 17. ИК-спектры контрольного (черный) и модифицированного образца (красный) с введением 7,5% технической серы

Анализ ИК-спектров показывает, что значительные смещения линий поглощения соответствуют группировке SO₄²⁻ и OH⁻, значительная величина сдвига полос поглощения позволяет сделать вывод о существенном влиянии обработанной технической серы на характер структурообразования, что приводит к изменениям условий гидратации.

Таблица №11 Сравнение волновых чисел контрольного и модифицированного образцов

Ион	Волновые числа см ⁻¹ , контрольный образец	Волновые числа см ⁻¹ , модифицированный образец
CaO	462,92	457,13
SO ₄ ²⁻	675,09;1066,64; 1205,54	669,30;10085,92;1184,29
CO ₃ ²⁻	875,68	875,68
OH ⁻	1618,28;1685,79	1622,13;1683,86

Для определения аллотропного состояния серы в модифицированном образце проводился спектральный анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7, результаты представлены на рисунке 18.

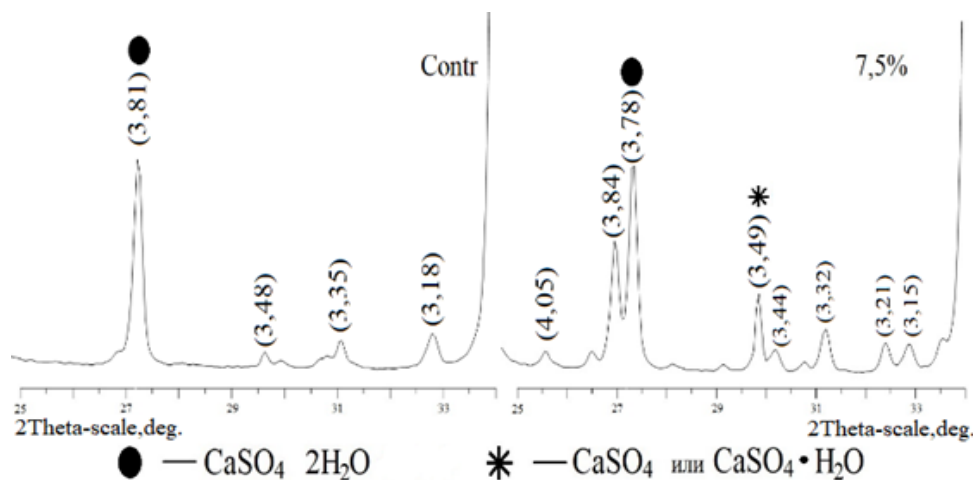


Рисунок 18. Сравнение результатов рентгенофазового анализа контрольного и модифицированного составов

Полученные рентгенограммы контрольного и модифицированного составов показывают наличие в структуре образцов серы, тип A16 (характерные полосы отражения $d_{\alpha} = 3,84; 3,44; 3,32; 3,21$). Расшифровка рентгеновских спектров затруднено наличием сульфатсодержащих компонентов в модифицированной матрице.

Анализ микроструктуры, ИК, ДТА и РФА спектров показал наличие в модифицированном составе полимеризованной серы, присутствие

которой влияет на условия гидратации модифицированных составов и характер структурообразования.

Предлагаемая добавка на основе обработанной технической серы имеет практический потенциал применения, который заключается в возможности ее использования как структурного модификатора композиций на основе гипсовых вяжущих.

4.4. Результаты использования модифицированной серы в качестве термопластичной добавки для мелкозернистого бетона

4.4.1 Влияние термопластичной добавки на структуру и эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона

Модификация поверхности частиц порошка технической серы производилась в ходе изготовления золь-геля [43] в лабораторных условиях. Результатом обработки частиц серы является адсорбция ионов растворителя на поверхности дисперсной фазы серы и образование химических связей [5] что в свою очередь увеличивает смачиваемость. Суспензия технической серы в органическом растворителе пропусклась через фильтр, отфильтрованная, не растворенная сера просушивалась и, в зависимости от требуемого количества, вводилась в цементную систему, в диапазоне от 2% до 10% от массы вяжущего, водоцементное отношение увеличивалось с увеличением содержания добавки, таблица 12.

Таблица №12 Таблица составов

Составы	ЦЕМ I 32,5Н, г.	Песок, г.	Техническая сера	В/Ц	Температура/ время прогрева °С/мин.
Контроль	600	1800	-	0,66	120/90
I - состав			2	0,68	
II - состав			5	0,71	
III - состав			7	0,7	
IV - состав			10	0,77	

Для исследования влияния термопластичной добавки производилось изготовление образцов балочек размерами 40×40×160 мм и кубов 20х20х20 мм. После распалубки, для обеспечения набора прочности образцы выдерживались в нормальных условиях, после помещались в сушильный шкаф, где находились при температуре 120 °С (температура плавления и полимеризации серы) в течение 90 минут (время необходимое на равномерный нагрев стандартных образцов-балочек). После проведения

термообработки проводилось охлаждение образцов в нормальных условиях, измерение линейных размеров, массы, плотности и прочности на сжатие и изгиб, коррозионной стойкости [46].

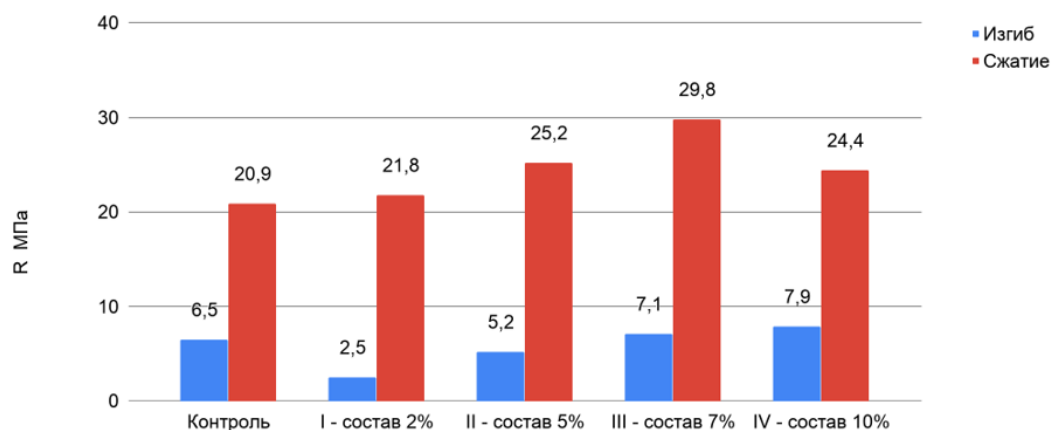
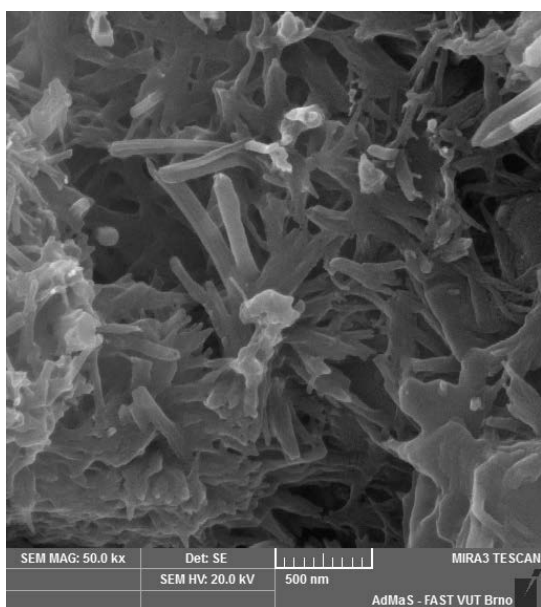


Рисунок 19. Прочность модифицированных цементных составов на 28 сутки твердения

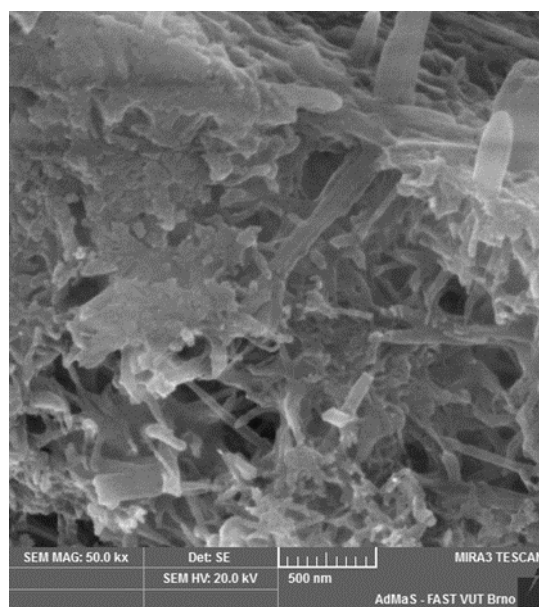
Результаты анализа физико-технических свойств модифицированной цементной композиции показал, что оптимальное количество технической серы составляет 5 и 7% от массы вяжущего, при введении которого в составе композиции рост прочности на сжатие составил 20,2%, на изгиб 15%, рисунок 19.

4.4.2 Влияние термопластичной добавки на физико-химические характеристики цементного вяжущего

Для определения структурных изменений при введении модифицирующих добавок проводилось сравнительное исследование с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ TESCAN MIRA3 XMU в исследовательском центре технического университета VUT в г. Брно, Чехия. Сравнительный анализ микроструктуры показывает (рис. 20), что модифицированный состав характеризуется плотным и прочным срастанием кристаллогидратов, при этом наблюдается изменение характера новообразований, рисунок 20, наличие аморфной фазы гидросиликатов.



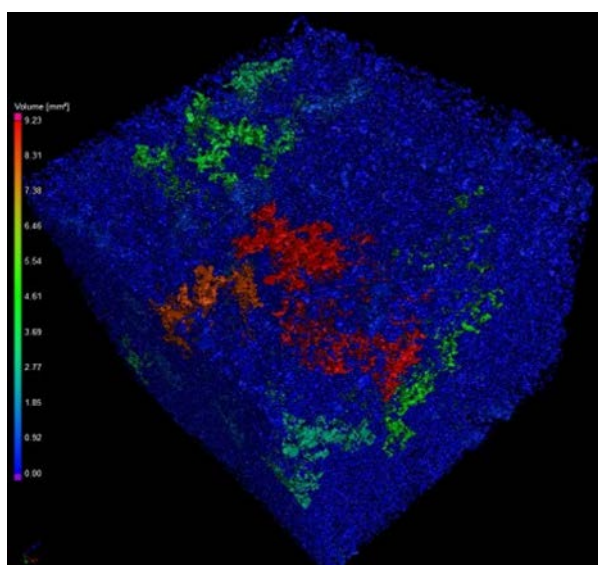
а



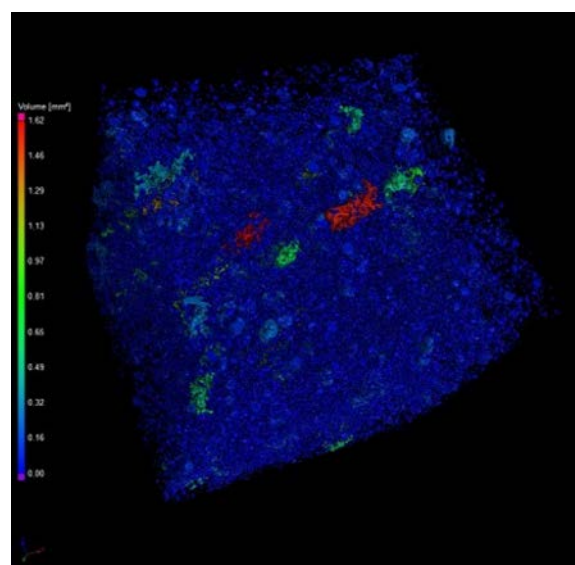
б

Рисунок 20. Микроструктура цементных композитов: контрольный образец (а), образец с введением 7 % модифицированной технической серы (б)

Также, для более детального анализа структурных изменений была проведена рентгеновская микрофокусная компьютерная томография. С помощью прибора GE Phoenix Vtomex M300 была создана 3D модель контрольного и модифицированного составов, рисунок 21. По результатам анализа полученных моделей можно говорить о увеличении плотности компоновки образцов.



а



б

Рисунок 21. 3D модель цементных композитов: контрольный образец (а), образец с введением 7 % модифицированной технической серы (б)

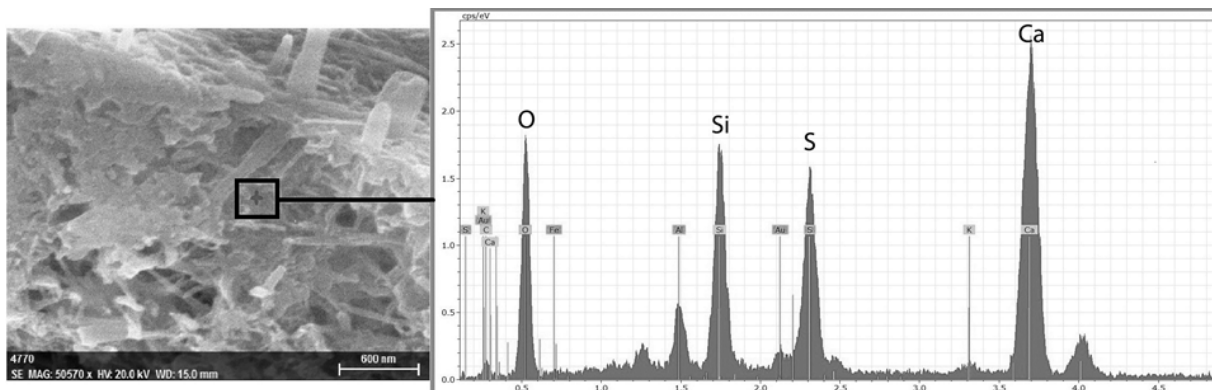


Рисунок 21. Физико-химические исследования образца с введением 7 % модифицированной технической серы и точка исследования EDX анализатора

Для анализа физико-химических процессов, сопровождающих модифицирование составов проводился ИК спектральный анализ, рисунок 23, который показал что применение данной добавки оказывают существенное влияние на структуру цементной матрицы, которое проявляется в смещении основных волновых чисел ИК спектра соответствующих гидратным составляющим и сульфатной группе, таблица 13.

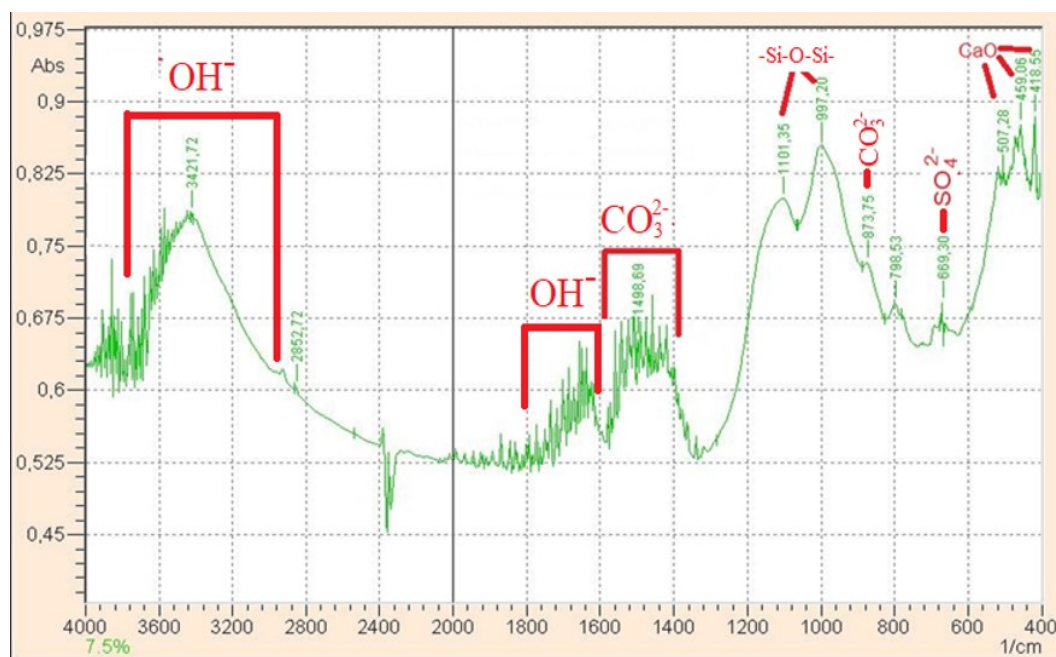


Рисунок 23. ИК - спектр модифицированных цементных составов на 28 суток твердения

Таблица №13 Сравнение волновых чисел контрольных и модифицированных образцов

	Контрольный	Модифицированный
--	-------------	------------------

Ион, явление, связь	ν см ¹⁻	ν см ¹⁻
ОН- – вода в химически связанном состоянии	3414	3421,72
CO ₃ ²⁻	1458,18;	1498,65;
-Si-O-Si- Силикатная группа	1085,92	997,2; 1101,35
Карбонатные группы цементного камня СаО	420,48; 459,06; 513,06	418,55; 459,06; 507,28

4.4.3 Влияние термопластичной добавки на коррозионную стойкость мелкозернистого бетона

В целях определения влияния агрессивной сульфатной среды на модифицированный состав мелкозернистого бетона был проведен физико-химический анализ.

Для проведения испытаний на изгиб изготавливались и сжатие по стандартной методике на образцах кубах 20×20×20 мм. Фиксирование прочностных параметров и кинетика набора прочности образцами в агрессивной сульфатной среде осуществлялось на 7, 14 и 28 сутки. Проведенные испытания, указывают на оптимальные концентрации, при которых соотношение показателей сера/цемент оптимальны.

В процессе эксперимента были проведены следующие испытания:

- влияние агрессивной водной среды на прочностные характеристики образцов;

- оценка влияния сульфатной коррозии на прочностные характеристики образцов, испытанных в агрессивной среде при комнатных температурах.

В качестве количественной характеристики коррозионной стойкости образцов мелкозернистого бетона использовали ряд комплексных показателей (механическая прочность и выделение гидроксида кальция).

Наблюдаемые в динамике показатели, были связаны в единую систему и наложены на временную шкалу, что позволило оценить динамику протекания сульфатной коррозии.

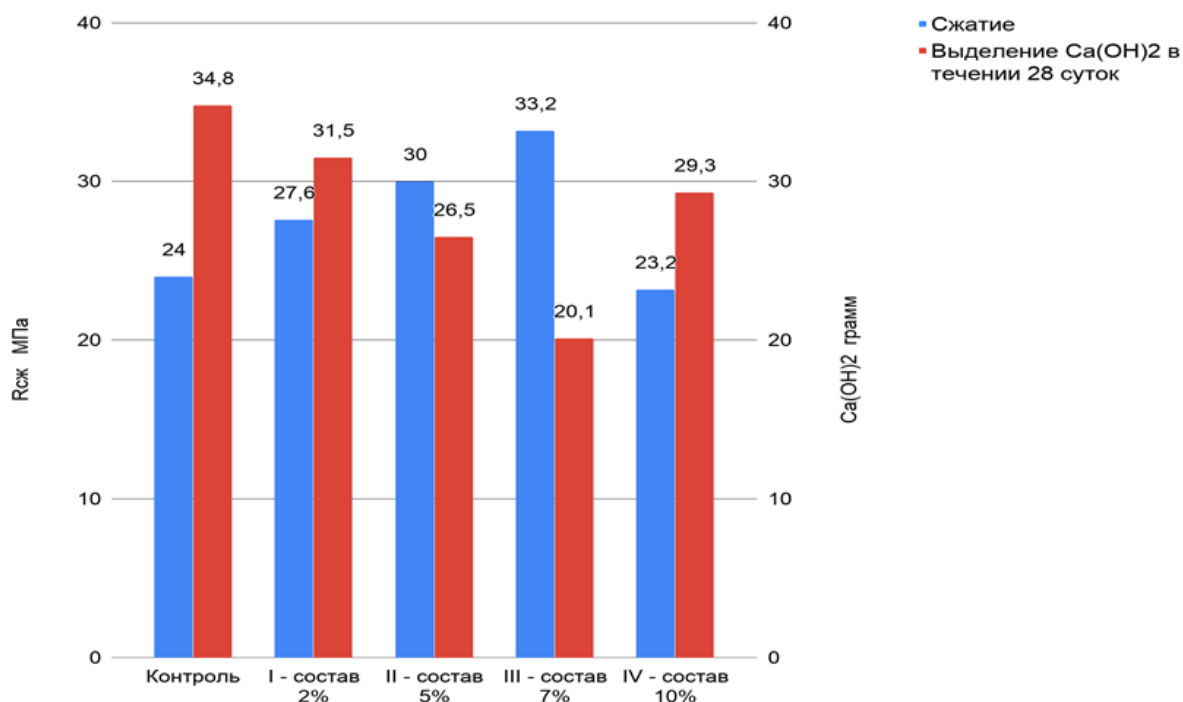


Рисунок 25. Прочность цементных составов после выдержки в агрессивных условиях 1N растворе Na_2SO_4

Согласно результатам эксперимента в результате экспонирования цементных композиций в однонормальном растворе сульфата натрия были установлены стабильные показатели коррозионной стойкости у образцов с содержанием серы 5% и 7%, показатели представлены на рис. 25. На всем протяжении эксперимента выделение гидроксида кальция находилось на низком уровне у обоих составов, при этом снижение прочностных показателей не столь значительные по сравнению с контрольным составом.

Также необходимо отметить, что за время нахождения образцов II и III составов в растворе сульфата натрия, признаков разрушения не было обнаружено.

Полученные результаты обусловлены тем, что активируясь в массе цементной матрицы, термопластичная добавка образует нерастворимую аморфную структуру. В свою очередь, данная структура уплотняет систему

за счет создания каркаса в поровом пространстве. Это подтверждается и результатами комплексного физико-химического исследования образцов, полученные данные демонстрируют отсутствие этtringита и гипса в структуре образцов, рисунок 24. Данный показатель имеет решающую роль, так как гипс и этtringит являются основной причиной разрушения материалов на основе портландцемента в условиях сульфатной коррозии.

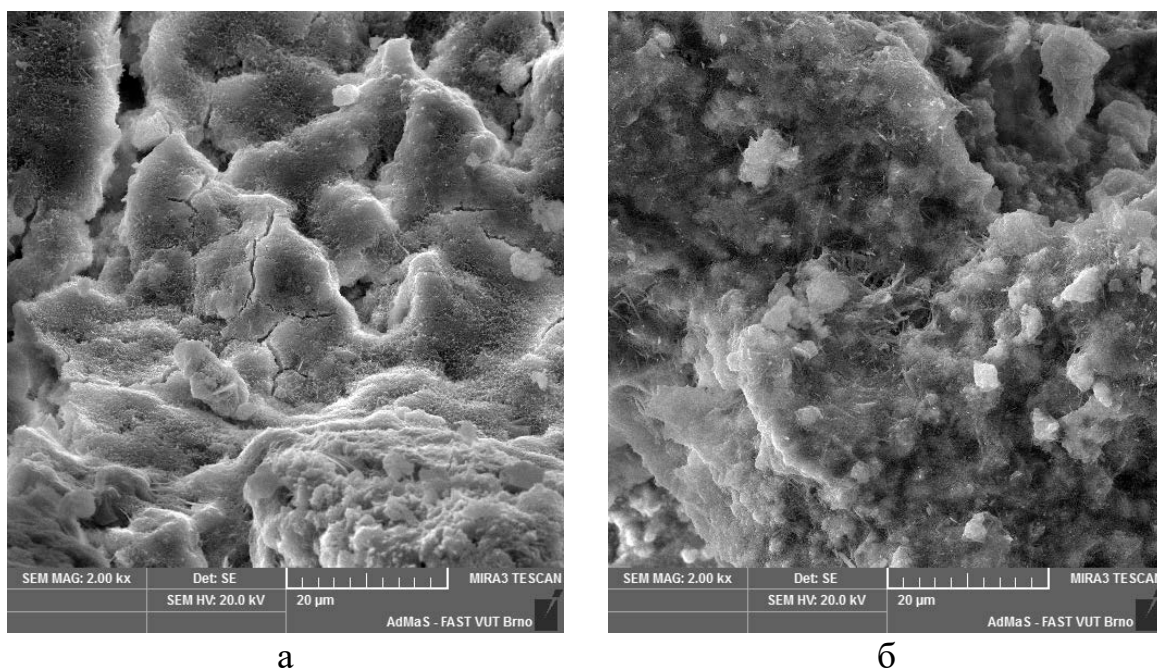


Рисунок 24. Микроструктура цементных композитов после 28 суток в агрессивной среде: контрольный образец (а), образец с введением 7 % модифицированной технической серы (б)

Как видно из результатов эксперимента, существенное влияние на прочностные характеристики цементных композиций оказывает термоактивация структурирующей добавки в структуре цементной матрицы. Результаты эксперимента подтверждают выдвинутую гипотезу.

Выводы по 4 главе

По результатам анализа результатов проведенных экспериментов было установлено, что золи технической серы, полученные на основе двухкомпонентного состава, требуют доработки состава и технологии нанесения, оценивая свойства полученных составов и их влияние на гипсовое вяжущее, актуальным становится расширение количества компонентов, что способствует повышению функциональности пропитки и ее эффективности.

Разработана технология предварительной обработки и введения мелкодисперсной добавки на основе отхода топливно-энергетического комплекса, обеспечивающей условия для уплотнения структуры композиционного материала с одновременной внутренней пропиткой, что приводит к увеличению показателей эксплуатационных свойств материала, таких как прочность и коррозионная стойкость. Результаты исследования подтвердили перспективность поверхностной обработки твердой дисперсной фазы в виде порошкообразного отхода производства для повышения технологичности добавки и равномерности ее распределения в объеме минерального композита. Предложенные технологические решения по введению и последующему нагреву термопластичной добавки позволили доказать положительное влияние добавки на технические и эксплуатационные характеристики, объясняющиеся изменением физико-химических свойств модифицированного композита.

Установлен механизм влияния термопластичной добавки на сульфатостойкость мелкозернистого бетона. Показано, что термоактивация серы в цементной матрице снижает проницаемость бетона за счет образования инертной структуры, что в свою очередь позволяет нивелировать воздействие агрессивной среды за счет более плотной компоновки системы и нерастворимого каркаса.

Глава 5. Производственная линия изделий с повышенной коррозионной стойкостью

На сегодняшний день социально-экономические условия интенсивного развития техники и технологий пришли к активному внедрению в производственные линии нейронных сетей и цифровизации производственных линий. Широкое развитие «интернета вещей» подталкивает промышленные предприятия к цифровизации производства и реструктуризации системы менеджмента.

В целях преодоления застоя в промышленном производстве и повышения конкурентоспособности отечественных производственных предприятий, необходим принципиально иной подход к системе организации и технического оснащения производства строительных материалов.

Современный рынок строительных материалов требует от промышленных производств гибкости и при этом возможности в требуемые моменты поднять производственные мощности в несколько раз. Данные требования необходимо учитывать в процессе проектирования или модернизации предприятий сборного железобетона за счёт технического переоснащения действующих предприятий или их реконструкции, что позволит адаптировать существующие заводы к современным условиям. При этом в первую очередь необходимо внедрять комплексную механизацию технологических процессов производства изделий массовой номенклатуры на основе внедрения передового опыта современных предприятий и новых законченных научных и конструкторских разработок НИИ и КБ отрасли.

5.1. Разработка производственной линии и подбор оборудования для изготовления модифицированных изделий

На сегодняшний день отрасль строительных материалов является одной из самых материалоемких, вследствие данного факта формируется потребность в сырье и добавках способных к замене или снижению использования дорогостоящих общепринятых строительных материалов. Разработанная технология изготовления золь-геля и модификации гипсовой и цементной матрицы основана на использовании мелкодисперсного порошка технической серы, являющийся отходом топливно-энергетического комплекса. А также, при учете антропогенного происхождения серы будет наблюдаться значительный положительный экологический эффект, за счет утилизации отхода переработки серосодержащих отходов.

В частности, рассматриваемая технология производства изделий на основе цементной матрицы, модифицированных термопластичной серной добавкой, включает несколько этапов:

первый - подготовка исходных компонентов, обработка мелкодисперсного порошка технической серы, сушка серы после обработки, нагрев за-полнителя;

второй – приготовление смеси, введение обработанного порошка в процессе смешивания компонентов;

третий – формование изделий;

четвертый – термообработка в автоклавных печах;

пятый – охлаждение изделий, распалубка форм, исследование отобранных образцов в лаборатории отдела качества. Разработанная технологическая линия представлена на рисунке 8.

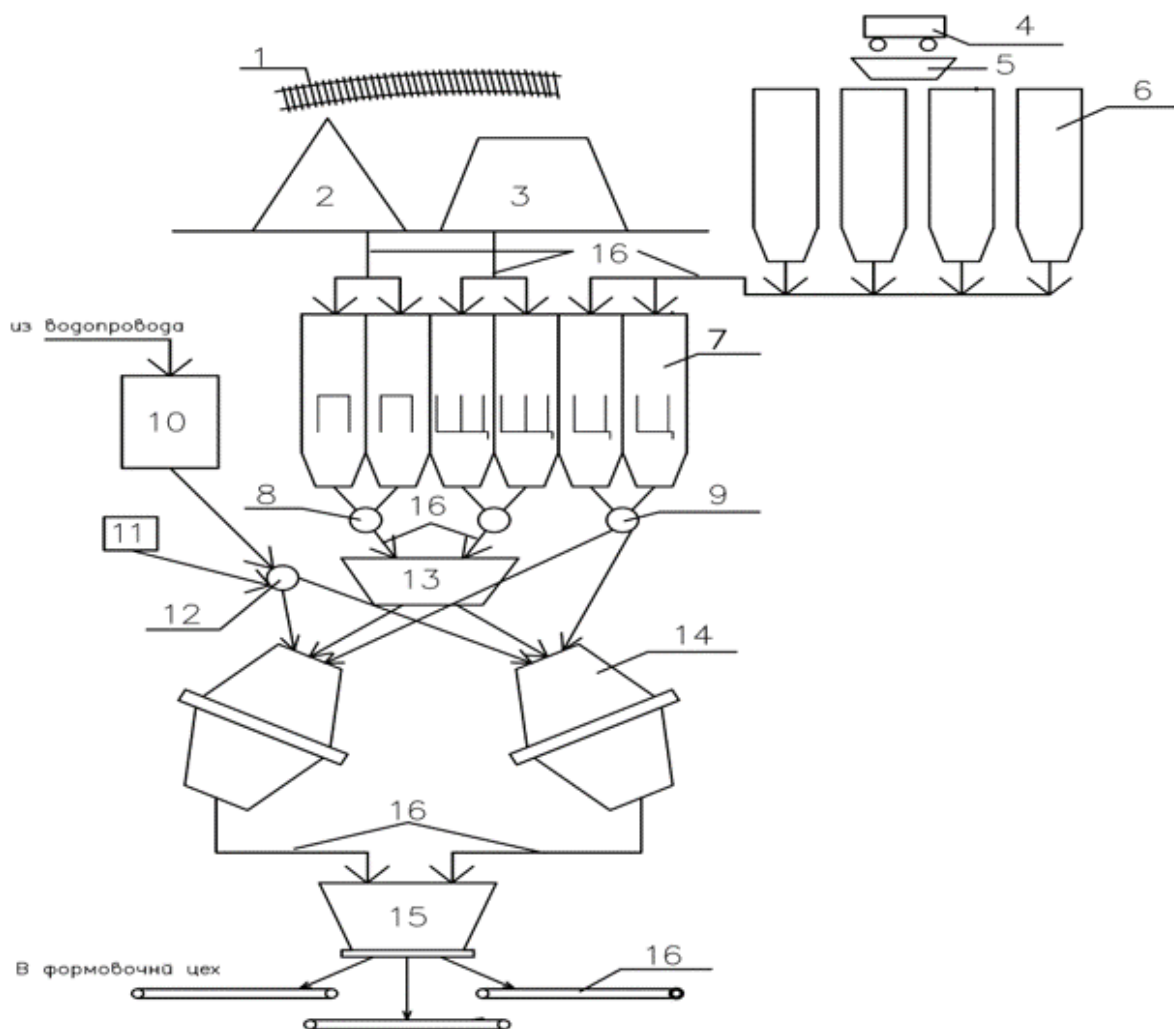


Рисунок 8. Разработанная схема технологической линии (1.Транспортирование заполнителей; 2. Конусный склад песка; 3.Штабель щебня; 4.Транспортирование цемента; 5. Приемный бункер для цемента; 6.Силос цемента; 7.Расходные бункеры компонентов; 8.Дозатор компонентов; 9.Дозаторы для цемента; 10.Расходный бак с водой; 11. Дозатор для структурирующей добавки; 12.Дозатор для воды; 13. Сборная воронка; 14. Гравитационный бетоносмеситель; 15. Раздаточный бункер; 16. Ленточный транспортер.)

Подготовка исходных компонентов. Применяемые материалы, для модификации мелкозернистого бетона, должны соответствовать техническим паспортам и соответствовать основным требованиям ГОСТ и ТУ. Применение сырьевых материалов с просроченным гарантийным сроком становится возможным только после проверки пригодности по требованиям-соответствующих ГОСТ и ТУ.

Обработка мелкодисперсного порошка технической серы.

Обработка производится в промышленных диссольверах при оборотах фрезы в 1200 оборотов в минуту и в течение 30 минут осуществляется диспергирование в органическом растворителе. После диспергирования производится высушивание обработанного порошка в сушильных шкафах или других агрегатах до остаточной влажности не более 0,5%.

Приготовление смеси. Обработанную серу добавляют в цементно-песчаную смесь в процессе перемешивания в сухом состоянии. Далее смесь затворяется водой, формуется и проходит термическую обработку при 120°C в течение 1,5 часов.

Формование изделий и отбор проб. Формование изделий производится на вибростоле, из смесителя смесь поступает в форму, в которой производится виброобработка.

Отбор проб производится на выходе из смесителя, пробу берут ковшом, отливают в металлические формы размером 200x100x50 мм и отправляют на термообработку

Проектирование технологической карты основывается на следующей исходной информации: заданные показатели производительности, особенности технологии производства, характеристики исходных материалов, критерии предъявляемые к сотрудникам.

5.2. Техничко-экономическая эффективность от внедрения разработанных композиций

В процессе анализа результатов исследования свойств модифицированного мелкозернистого бетона было установлено, что наиболее перспективными направлениями применения получаемого композиционного материала могут быть фундамент-ные блоки, дорожные и тротуарные плиты, элементы ограждения дорог, при этом возможно применение на объектах специального назначения.

Исследования профессора Королева Е. В. [9, 47, 28] показали, что технико-экономические показатели внедрения технической серы в производство бетонов складываются из ряда преимуществ, таких как: снижение расхода цемента, снижения металлоемкости в сфере производства изделий, повышенная коррозионная стойкости и долговечности изделий.

Таким образом технико-экономическую эффективность применения структурирующей добавки для цементной матрицы определяли на примере фундаментных блоков с габаритными размерами 1180x500x580 мм. Сравнение производили с модифицированным термопластичной добавкой блоком, имеющий аналогичные геометрические размеры 1180x500x580 мм.

Первоначальные финансовые вливания складываются из: $\Pi_k = T_3 + C + Z_n + P_\phi$, где T_3 - стоимость недвижимости, оборудования и транспортных средств; C - стоимости компонентов и инструментов; Z_n - заработный фонд оплаты труда; P_ϕ - амортизационный фонд. В целях организации производства с заданным объемом изготавливаемой продукции (21,8 м³/сут) необходимо наличие производственного помещения площадью не менее 800м². При решении данного вопроса может быть принято решение о приобретении, аренде либо строительстве производственных площадей,

соответствующим требованиям производства. Стоимость приобретения производственных площадей до 850м² в жилых зонах г. Ижевска обходится в 6,5 млн рублей (с учетом работ по обустройству и ремонту помещения). Рассматривая вариант с арендой помещения стоимость составит 100-120 тыс. рублей в месяц для такого же количества квадратных метров. Исходя из этого, при аренде производственного помещения расходы на арендную плату за год составят порядка 1,2-1,5 млн рублей, что составляет 25% от суммы при покупке площади.

Для создания производственной линии необходимо приобретение оборудования, отвечающего требованиям при работе с исходным сырьем и при получении конечной продукции. В предлагаемом варианте наиболее рентабельным будет оснащение производства оборудованием и механизмами, представленными в таблице 14. Подбор оборудования произведен исходя из номенклатуры предлагаемых изделий и с целью возможного использования части механизмов при увеличении производственных мощностей. Также стоит отметить, что всё оборудование, за исключением просеивающей машины, отечественного производства.

Организация производственной линии подразумевает приобретение оборудования в соответствии с требованиями предъявляемым при работе с исходным компонентами и при получении конечного продукта. Рассматриваемый вариант технического оснащения будет наиболее рентабельным при оснащении производства оборудованием согласно списку в таблице 14.

Подбор технического оснащения производственной линии произведен согласно номенклатуре предлагаемых к производству изделий и включает

возможность расширения производственных мощностей за счет использования части дополнительных механизмов.

Таблица №14 Используемое оборудование

№ п/п	Наименование оборудования	Производитель	Рыночная стоимость, руб (на май 2019г)
1	Ленточный транспортер КЛ-500-12	Россия	112000
2	Раздаточный бункер СМЖ-2В	Россия	620 000 руб.
3	Дозатор для воды ДВТ-100	Россия	105 000 руб.
4	Погружной диссольвер IMIXING	Китай	261 725 руб.
5	Дозатор цемента ДТЦ - 500	Россия	94 000 руб.
6	Дозатор добавки ДТЦ- 350	Россия	75 000 руб.
7	Дозатор инертных материалов ДВ-400	Россия	85 000 руб.
8	Силосы для хранения инертных материалов	Россия	985 000 руб.
9	Кран козловой с телескопическими "ногами" SB 24/36	Швеция	85 000 руб.
	Итого		2 422 725

Необходимо отметить, что все оборудование имеет гарантийный срок работы, минимально составляющий 5 лет. Основываясь на данном факте, целесообразно создание амортизационного фонда, для использования средств данного фонда для замены оборудования и механизмов или их обновления. Амортизационный фонд, на год, рассчитывается из условия: Итоговая стоимость оборудования: 4 (года гарантийного обслуживания). Рассматриваемый вариант предполагает срок гарантии 3 года с целью формирования наибольшего резервного фонда: **2 422 725 руб / 3 = 807 575 руб /год или 67 297 руб/мес.** Помимо этого, важным фактором являются затраты на исходные материалы для производства готовой продукции. В рассматриваемом варианте с учетом производственных мощностей затраты

времени на производство 1 партии изделий складываются из нижеследующих пунктов:

- время подготовки материалов – 15 мин;
- время формования блоков– 20 мин;
- термическая обработка – 90 мин;
- складирование – 20 мин.

Таким образом общее время, затрачиваемое на изготовление 1 партии (15 блоков) составляет 325 мин.

Исходя из расчета, при рабочем времени в 12 часов за день производится 2,5 партии продукции по 15 штук (габаритные размеры 1180x500x580 мм.).

В целях расчета экономических показателей принимаем количество рабочих смен в месяц, равное 20.

Принимая во внимание вырабатываемый объем сырья, расчет потребностей производится для закупки сырья на временной промежуток в три месяца, для обеспечения трех месячной нормы готовой продукции на складе.

Рецептура предполагаемого состава композиционного материала включает в себя портландцемент ЦЕМ I 32,5Н, фракционированный песок, техническая сера - (сорт 9998), воду в соотношении 1:3:0,63:0,7 Затраты на необходимое количества сырья составляют:

1. Цемент ЦЕМ I 32,5Н ГОСТ 31108-2003, производитель ПАО «Горнозаводскцемент» при стоимости 5,54руб/кг. Требуемое количество сырья **413кг. $413 \times 5,54 \times 15 = 34\ 320,3$ руб**

2. Техническая сера - (сорт 9998) ГОСТ 127.1-93, производитель АО «ТАНЕКО», РФ, Республика Татарстан, г. Нижнекамск. При соотношении добавки 0,7% от массы вяжущего требуется 4410 кг на смену. Стоимость порошкового модификатора составляет 500 руб/т

Получаем: $147 \times 30 = 4410$ кг/смену. Таким образом при покупке партии в 270000 кг обеспечивается запас добавки в срок на 3 месяца.

3. Расход воды составляет 0,63 от массы вяжущего, т. е. 260,19 л или 0,26 м³/смену. При стоимости холодного водоснабжения в г.Ижевске (по данным Ижводоканала) равной 19,39 руб/ м³ получаем: $0,26 \times 19,39 \times 15 = 3024,84$ руб/мес

4. Фракционированный песок ГОСТ 8736-2014, карьерный. Расход песка составляет 3 от массы вяжущего, т. е. 1239 кг единицу продукции или 30,915 м³/смену. При стоимости песка 350р./т получаем: $1239 \times 30 = 12950$ руб.

В общей сложности месячные издержки на сырье составляют **52 794 руб.**

Помимо этого, необходимо учитывать издержки на энергоснабжение на производстве. При этом расходы составят примерно 128 КВт/м³ при стоимости 4,19 руб/КВт·ч. Получаемая при пересчете на месяц сумма составляет:

$$0,9 \times 128 \times 4,19 \times 1,5 \times 8 \times 20 = 115 845 \text{ руб/мес}$$

Фонд заработной платы является одним из самых важных на любом предприятии. При расчете средств на заработную плату необходимо учитывать показатель МРОТ (минимальный размер оплаты труда) [48] установленный законодательством, при этом необходимо принимать во внимания и страховые отчисления. Учитывая вышеприведенные факторы оказывающие влияние на минимальный размер оплаты труда для сотрудников, работающих на разрабатываемой производственной линии, составляет:

$$12 972 \text{ руб (МРОТ для Удмуртии)} \times 1,28 = 16 604,16 \text{ руб/месяц}$$

Для стабильной работы производственной линии состав персонала представляет собой следующее:

- сотрудники, обслуживающие диссольтверы - 1 чел.;

- сотрудники, обслуживающие конвейерные ленты – 2 чел.;
- сотрудники, обслуживающие смесители– 1 чел.;
- сотрудники формовочного пункта и пункта термообработки– 2 чел.;
- сотрудник по управлению краном - 1 чел.;
- работники склада готовой продукции, отдела качества – 1 чел.

На основании вышеприведенного должностного состава следует, что для запуска производственной линии требуется 8 человек, при этом возможна оптимизации рабочего процесса за счет совмещения ставок, либо обновления оборудования.

Заработная плата сотрудников устанавливается в размере:

$16\,604,16 \text{ руб/мес} \cdot 1,38 = 22\,913,52 \text{ руб/мес}$, где 1,38 – коэффициент, учитывающий влияния на здоровье на производстве. Исходя из этого, округляя значение получаем заработную плату в **23 000 руб/мес** на человека. Итоговые расходы на заработную плату в месяц составляют: $23\,000 \times 8 = \mathbf{184\,000 \text{ руб}}$

Исходя из законодательства страховые взносы необходимо учитывать на уровне составляющие 34% от месячной заработной платы на человека. Страховые взносы состоят из следующих направлений выплат: 25% направляются в пенсионный фонд, 6,1% составляют социальное страхование и 2,9% направляются на медицинскую страховку. По результатам расчетов отчисления в страховые фонды за месяц составят: $184\,000 \times 0,3 = 62\,560 \text{ руб}$. На основании вышеприведенных расчетов, производим вычисления первоначальных вложений по формуле: $P_k = T_z + C + Z_{п} + P_{ф} = 2\,422\,725 + 2\,500\,000 + (52\,794 + 27\,984) + 262\,560 + 807\,575 = \mathbf{6\,073\,638 \text{ руб}}$. Исходя из полученной суммы вложений требуется расчет стоимости готового изделия, а также срок окупаемости разрабатываемой производственной линии. Себестоимость изделий включает основанные расходы на единицу продукции материалов, расходы

на оплату труда, расходы в амортизационный фонд и отчисления в начальные материальные фонды.

Расчет состоит из следующего: $(52\,794 + 115\,845)/600$ шт/мес = 281 руб/шт;

Издержки на заработную плату: $262\,560 / 600 = 437,6$ руб/шт;

Отчисления в резервный фонд: $807\,575/12/600 = 112$ руб/шт;

Окупаемость первоначальных вложений: $6\,073\,638 / 12 / 600 = 843$ руб/шт;

Итоговая стоимость предлагаемой продукции, разработанной производственной линии, должна составлять не менее 1673 руб/шт. На основании необходимости окупаемости разработанного производства целесообразно установление стоимости продукции в 2000 руб. за единицу готовой продукции модифицированной структурирующей добавки. Исходя из этого, ежемесячная прибыль составит: **$\Pi = 30 \times 20 \times 2500 = 1\,500\,000$ руб/мес.** А чистая прибыль в свою очередь равна: **$\text{ЧП} = 1\,500\,000 - 262\,560 - 52\,794 - 27\,984 - 807\,575 = 394\,087$ руб/мес.** Основываясь исключительно на чистом доходе, получаем срок окупаемости вложенных средств на организацию производства: **$6\,073\,638 / 394\,087 = 15,41 \sim 16$ месяцев.**

5.3. Коммерциализация предлагаемой продукции

Разработанная структурирующая добавка на основе технической серы будет использоваться при производстве строительных материалов, предназначенных для строительства социального и жилого фонда, применение в данной области обусловлено низкой ценой продукции, бетонных и гипсовых изделий, имеющих повышенные эксплуатационные характеристики. Изделия, модифицированные структурирующей добавкой, найдут широкое применение при ремонтных и восстановительных работах и позволит отказаться от дорогостоящих импортных модификаторов.

Помимо этого, широкую область применения модифицированные изделия получат при строительстве промышленных, сельскохозяйственных и гидротехнических сооружений, необходимость применения улучшенных изделий в данной области обусловлено приданием повышенной стойкость конструкций к природным и антропогенным агрессивным воздействиям.

Структурирующая термопластичная добавка получит широкое применение на заводах по производству железобетонных изделий, при изготовлении элементов сборных конструкций для инженерных коммуникаций. Использование данных разработок позволит снизить расходы на ремонт и реконструкцию зданий и сооружений, ЛЭП, надземных пешеходных переходов, коммуникационных колодцев, канализации.

Помимо этого, применение модифицированных изделий возможно применение на стратегических объектах АЭС, на объектах ГО и ЧС, так как пропиточный состав проявляет экранирующие свойства.

В целях анализа конкурентоспособности модифицированных фундаментных блоков было проведено сравнительное исследование с отечественными и зарубежными аналогами. Результаты исследования приведены в таблице 15.

Таблица №15 Сравнительный анализ с аналогами

№ п/п	Производитель	Цена продукции (руб.)	Стойкость к агрессивным средам	Конструкционные характеристики	Марка
1	Разработанная технологическая линия	2500	Повышенная стойкость (применение термопластичной добавки)	24-3-6	M250
2	Завод железобетонных изделий №13, г.Новосибирск, Россия	2800	Стандартизированное изделие без модификаций	24-3-6	M100
3	KASI, Чешская Республика	3980	Повышенная стойкость (применение добавки W12)	24-3-6	M250
4	Prilhofer Consulting GmbH & Co. KG, Республика Австрия	4890	Повышенная стойкость (применение бихромата калия)	24-3-6	M350

Проведенный сравнительный анализ демонстрирует возможность производства фундаментных блоков с повышенными эксплуатационными характеристиками по более низкой стоимости.

Выводы по 5 главе

Разработана принципиальная производственная линия для модификации цементных изделий. Данная схема демонстрирует, что модификация цементной матрицы с применением термопластичной добавки может быть организовано на существующих заводах железобетонных изделий с незначительными изменениями производственной линии.

Анализ ключевых показателей экономической эффективности применения термопластичной добавки, при этом были рассчитаны сроки окупаемости и издержки на производство одной единицы продукции на примере завода железобетонных изделий Самарский завод железобетонных изделий. По предварительным оценкам срок окупаемости составит 1,4 года.

По результатам сравнительного анализа показателей экономической эффективности модифицированного фундаментного блока с отечественными и зарубежными аналогами было установлено, что разработанная модификация позволяет удешевить ФБС на 11% по сравнению с российскими и до 68% с иностранными аналогами. Помимо этого, модифицированные изделия превосходят другие аналоги по ряду эксплуатационных показателей, что делает новый продукт конкурентоспособным на отечественном рынке и на рынке ближайшего зарубежья.

Общие выводы

Проведенные в процессе научно-исследовательской работы эксперименты и полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Основываясь на анализе теоретических и экспериментальных исследований доказана перспективность применения термопластичной серной добавки для модификации гипсовой и цементной матрицы.

2. На основании теоретических представлений о процессе влияния органических растворителей на поверхность частиц серы, сформулирован принцип повышения смачиваемости частиц серы после обработки их поверхности в процессе изготовления золь-геля. В свою очередь, повышение смачиваемости позволяет оптимизировать условия распределения частиц в массе смеси и использовать обработанную серу как добавку, оптимальное время обработки 30 - мин.

3. Установлено, что использование обработанной серы в целях повышения эксплуатационных характеристик возможно в качестве термопластичной добавки с последующей термоактивацией. По результатам физико-химических и физико-технических анализов установлено, что при проведении термоактивации происходит значительное повышение эксплуатационных характеристик цементной и гипсовой матрицы: увеличивается плотность, повышается коррозионная стойкость, а также увеличивается предел прочности при изгибе цементной матрицы в 2,5 раза у гипсовой в 3 раза, при сжатии мелкозернистого бетона прочность повышается в 2 раза, гипсового камня в 3 раза.

6. Проведена оценка экономической эффективности применения термопластичной добавки и рассчитан срок окупаемости проекта (на примере цеха по производству фундаментных блоков). Разработанная производственная линия позволяет получить качественный материал с повышенными эксплуатационными характеристиками по более низкой

стоимости (на 69% по отношению к зарубежным аналогам и на 11% относительно российских аналогов). Рассчитано, что срок окупаемости проекта составляет 1,5 года.

7. Использование серы в качестве термопластичной добавки позволяет решить не только экономические, но и экологические проблемы, то есть использовать отхода переработки углеводородов значительно снизит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Заключение

В процессе научно-исследовательской работы было экспериментально-теоретическое обосновано применение разработанного комплекса методологических и технологических аспектов модифицирования гипсовых и цементных систем, пропиточным составом и модифицирующей добавкой на основе технической серы, а также методов проектирования их составов и прогнозирования свойств.

Планируемые эксперименты

На основании проведенного исследования были проработаны направления развития исследования в области применения технической серы в сфере материаловедения. Проработанность направлений производилась исходя из анализа программы «Национальной технологической инициативы» Агентства Стратегических Инициатив. Данные направления представляют собой следующее:

1. Эксперименты в области внедрения технической серы в качестве материала для промышленных 3D принтеров.

2. Адаптация технологии изготовления бетонных изделий для производства в существующих условиях заводов железобетонных конструкций.

3. Эксперименты по созданию композита на основе отхода производства плавиковой кислоты (фторангидрит) и отхода топливно-энергетического комплекса (технической серы).

Проведение исследований в данных областях имеют под собой практическую направленность разработки и внедрения технологий применения серы в строительной отрасли.

Список литературы

1. Баженов Ю. М., Бетонополимеры. М.: Стройиздат, 1983. 472 с.
2. Mohamed Sassi, Ashwani K. Gupta Sulphur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion Technology // American Journal of Environmental Sciences. 2008. № 5. P. 502–511.
3. Chaudhuri R. G., Paria S. Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions // Journal of Colloid and Interface Science. 2010. № 4. P. 439–446.
4. Патуроев В. В. Полимербетоны / НИИ бетона и железобетона. - М. : Стройиздат, 1987. 286 с.
5. Королев Е. В., Андреева О. О., Прошин А. П. Метод определения взаимной растворимости веществ в многокомпонентных системах // Современные проблемы строительного материаловедения. Седьмые академические чтения РААСН, Белгород, БелГТАСМ, 2001. С. 269–273.
6. Воронков М. Г., Вязанкин Н. С., Дерягина Э. Н., Нахманович А. С., Усов В. А. Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: «Наука», 1979. 352 с.
7. Polyasnkih I. S., Yakovlev G. I., Gordina A. F., Gumeniuk A. N., Drohitka R., Urhanova L.A. Compositions based on industrial sulfur sol for gypsum materials // 20. Internationale Baustofftagung / Weimar, 2018. P. 1,33 – 1,46.
8. J. Stark, B. Wicht Concrete Durability / Translation from German. RIA Quintet. 1th ed. 2004. 295 p.
9. Менковский М. А. Технология серы. / Менковский М. А., Яворский В. Т. — М.: Химия, 1985, 328 с.
10. Brian B. Hope, Maguid S. Nashidt Sulphur-impregnated concrete materials / Brian B. Hope, Ontario: 1998. P. 29–36.

11. Гуменюк А. Н., Яковлев Г. И., Полянских И. С., Гордина А. Ф., Грахов В. П. Термопластичная добавка техногенного происхождения для бетонов и растворов // Интеллектуальные системы в производстве. Ижевск, 2019. С. 126–130.
12. Королев Е. В., Прошин А. П., Баженов Ю. М., Соколова Ю. А. Радиационно-защитные и коррозионностойкие серные строительные материалы. Москва: Палеотип, 2004. 464 с.
13. Яценко И.Г. Физико-химические свойства сернистых нефтей мира 203-209 с.
14. Гладкий В.А. Сероасфальтобетон, модифицированный комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов/М – 2015.
15. Нагибин Г.Е. Вяжущие на основе технической серы и золошлаковых отходов /Г.Е. Нагибин, Р.А. Назиров, С.С. Добросмыслов, Е.Н. Федорова, В.Е. Задов, В.А. Шевченко//Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies – №6 2013г. – P.689-698.
16. Амелин А.Г. Производство серной кислоты контактным методом / ГХИ, М – 1950 – 256 с.
17. Zhao T. On surface impregnation of chloride contaminated cement-based materials /G. Zhu, F. H. Wittmann, W. Li //5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials Aedificatio Publishers, Qingdao, 2008 – P. 311– 324.
18. Selander A. Hydrophobic Impregnation of Concrete Structures – Effects on Concrete Properties / Selander A. Stockholm, 2010.
19. Massalimov I.A. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution /Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. // Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA), Ufa, 2013 – P.19 – 24.

20. Książek M. The Experimental Research on Special Polymerized Sulfur Composite-Impregnated Concrete and Cement Mortar / Journal of Material Sciences & Engineering // 2015 – №4.
21. Urkhanova L. A. The effect of different composition sols on change of structure and properties of cement stone / Urkhanova L. A., Savelyeva M. A. // Internet-Journal «Nanotechnologies in Construction» – 2016 – Vol. 8 no. 6 / – Том 8 – № 6.
22. Технология переработки нефти и газа, ч. 3, М., 1967; Товарные нефтепродукты, их свойства и применение. Справочник, под редакцией Н. Г. Пучкова, М., 1971.
23. Савельева М. А., Урханова Л.А., Хардаев П.К. Перспективы использования коллоидных систем для модификации цементного камня // Строительные материалы. 2017. №11. С.59-63.
24. Менковский, М. А. Технология серы / М. А. Менковский, В. Т. Яворский. – М.: Химия, 1985. – 328 с.
25. Прошин А.П., Данилов А.М., Королев Е.В., Смирнов В.А. Динамические модели при исследовании кластерообразования в композиционных материалах. Предельные системы // Изв. вузов. Строительство. - 2002. - №3. - С. 32-38.
26. Паспорт качества № 448Н от 18 февраля 2016 г. Сера техническая газовая гранулированная, сорт 9998.
27. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное, и дополненное. - М. Научный мир. 2007. - 576с.
28. Амелин А.Г. Производство серной кислоты контактным методом / ГХИ, М – 1950 – 256 с.
29. La Mer V. K.; Kenyon, A.S. (1947) Kinetics of the mono dispersed sulphur solution from thiosulphate and acid. J. Colloidal Sci. - V.2, - p.257-264.
30. Gamara T. B., Pablo A. A. Research and development on the utilization of sulfur for low-cost building materials IINSDB Technol. J. - 1980. - №1. - P. 34-41.
31. Михайлов К. В., Патуроев В.В., Крайс Р. Полимербетоны и конструкции на их основе. -М: Стройиздат, 1989. - 301 с.
32. Жук Н.Н. Специальные свойства бетонов модифицированной серой. - Автореф. канд. техн. наук. - Одесса, 2002. - 18 с.

33. Stark J., Wicht B. Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Werkstoff / F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität, Weimar. – Basel; Boston; Berlin: Birkhäuser, 2001. – 340 p.
34. «Technology of soil stabilization with cement-sand grouting mortar with optimal aggregate grading»/Tatyana Zhilkina, Stanislav Sychugov, Alexander Gumeniuk, Rimantas Mackevicius, Vadim Turchin, Vladimir Vasilev, Marat Zakirov, Alexander Ilinsky//MATEC Web Conf. 193 05046 (2018)
35. Яковлев Г.И., Гордина А.Ф., Полянских И.С., Тютин Е.М. «Физико-химические методы анализа». Справочное пособие по дисциплине «Физико-химические свойства и долговечность строительных материалов» для студентов обучающихся по направлению «Строительство», - Ижевск, 2018. – 87с.
36. Гуменюк А.Н., Иванова Т.Н., Агаев Д.В., Тайбахтина П.А., Турчин В.В., Сычугов С.В., Юдина Л.В. Исследование сульфатостойкости цементно-песчаных тампонажных растворов в условиях пониженных температур, содержащих добавку микрокремнезема и углеродных нанотрубок/Интеллектуальные системы в производстве. - Ижевск, 2017 - С. 99-104.
37. Старцев А.Н. Водные растворы серы, полученной при низкотемпературном каталитическом разложении сероводорода. /А.Н. Старцев, О.В. Круглякова, Ю. А. Чесалов, А.Н. Серкова, Е. А. Супрун, А.Н. Саланов, В.И. Зайковский //Журнал физической химии, 2015, том 89, № 1, С. 1–5.
38. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие/В.С.Горшков, В.В.Тимашев, В.Г.Савельев – М.: Высшая школа, 1981. – 335с., ил.
39. Ю. Беккер Спектроскопия: Пер. с нем. Л.Н. Казанцевой / Под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
40. С.G. Herbert, R.A.W. Johnstone Mass spectrometry basics. CRC Press, Boca Raton, 2003 – 474 pp.
41. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа. - М.: Химия, 1992. 400с.
42. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа, 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1973. - 536 с.
43. Массалимов И. А. Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы / А.Г. Мустафин,

- А.Е.Чуйкин, А.Н.Волгушев, Б.И. Масалимов, А.Н. Хусаинов // Нанотехнологии в строительстве - 2010. - №2. - С.54-61
- 44.Тейлор Х. Химия цемента. Пер с англ. - М.: Мир, 1996. - 560 с.
- 45.Лиофобные золи: получение и коагуляция: Метод. указ. / Сост. И.В. Летенкова, – Великий Новгород, 2013. – 24с.
- 46.Манаенков О.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Моделирование структуры химических соединений с помощью пакетов программ АСD/Chemsketch, Chemoffice, Nupercchem/ Учебное пособие. - Тверь: ТвГТУ, 2013. - 84 с.
- 47.Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В., Трескова Н.В. Проектирование предприятий по производству строительных материалов и изделий, - М.: Издательство АСВ, 2005 – 472с.
- 48.Бауман В.А., Клушанцев Б.В., Мартынов В.Д. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций/ 2-е изд., перераб. - М.: Машиностроение, 1981. - 324 с.

Список публикаций

1. Гуменюк А.Н., Яковлев Г. И., Полянских И. С., Гордина А.Ф., Грахов В.П. Термопластичная добавка техногенного происхождения для бетонов и растворов / Интеллектуальные системы в производстве - Ижевск, 2019 - С. 126-130.

2. Polyanski I.S., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Gumenyuk A.N., Drohitka R., Urhanova L.A. «Compositions based on industrial sulfur sol for gypsum Materials»/20th International Conference of Building Materials, Weimar – 2018 – 2-569-575p.

3. Tatyana Zhilkina, Stanislav Sychugov, Alexander Gumeniuk, Rimantas Mackevicius, Vadim Turchin, Vladimir Vasilev, Marat Zakirov, Alexander Plinsky «Technology of soil stabilization with cement-sand grouting mortar with optimal aggregate grading»/MATEC Web Conf. 193 05046 (2018) DOI: 10.1051/mateconf/201819305046.

4. Гуменюк А.Н., Жуков А. Н., Шевченко Ф. Е., Полянских И. С./ Модифицирующая добавка на основе техногенного сырья для бетонов и растворов// Выставка инноваций - 2018 (осенняя сессия) Сборник материалов XXVI Республиканской выставки-сессии студенческих инновационных проектов. 2018. С. 29-34.

5. Гуменюк А.Н., Шевченко Ф. Е., Жуков А. Н./ Универсальный состав для модификации строительных материалов на основе технической серы //Выставка инноваций - 2018 (весенняя сессия) Сборник материалов XXV Республиканской выставки-сессии студенческих инновационных проектов. 2018. С. 25-29.

6. Полянских И.С., Гуменюк А.Н., Шевченко Ф.Е. Многофункциональный модификатор строительных материалов на основе технической серы// «Наука и образование в XXI веке» Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции : в 2 частях. ООО «АР-Консалт». 2018. С. 176-178.