

К. А. НУРБАТУРОВ, А. Ш. ЧЕРДАБАЕВ

Отработка технологических параметров армирования микронизированной серы растительными волокнами

In the paper new approach is presented to a problem of sulphur utilization and its using as of full value component in mineral raw materials base of industry of the Republic of Kazakhstan.

Investigations of influence of methods of compacting on physical-mechanical properties of sulphur composites showed that when increasing of filler dispersion material's strength is also increased. So, when specific surface of ash increasing from 150 up to 300 m²/kg compressive strength of composites increases from 32 to 48 MPa and bending strength – from 9 to 14 MPa. It is determined that increasing of fineness of filler's grinding up to 500 m²/kg ensures strength of sulphur composites up to 60-70 MPa.

Необходимость значительного улучшения технологических, физико-механических, теплофизических и других свойств композиционных материалов требует качественно нового подхода к созданию связующих, образующих матрицу композита и материалов, придающих матрице новые свойства. Наноструктуры, построенные с использованием атомно-молекулярных элементов, представляют собой мельчайшие объекты, которые могут быть созданы искусственным путем или выделены из природных материалов. Причем проблема не только в уменьшении размеров конструируемых устройств, но и в особых свойствах, которые присущи нанослоям, нанокристаллам и наночастицам и связаны с так называемым размерным эффектом (критический размер нанообъектов хотя бы в одном измерении не должен превышать десятков нанометров) [1].

Освоение нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений Казахстана обуславливает накопление серы в качестве побочного продукта (более 10 млн. тонн в настоящее время и постоянно возрастает). В настоящее время в мире накоплен богатый опыт использования серы в различных сферах деятельности [2]. Однако все известные способы утилизации серы характеризуются низкой рентабельностью, незначительными объемами вовлекаемой серы и не исключают отрицательного влияния взаимодействия серосодержащих материалов с окружающей средой.

В настоящей работе рассмотрен новый подход к проблеме утилизации серы и вовлечения её в качестве полноценного компонента в сырьевую базу промышленности Республики Казахстан. Исследованиями влияния способов компактирования на физико-механические свойства серокомпозитов показано, что с увеличением дисперсности наполнителя предел прочности материала повышается. Так, при повышении удельной поверхности золы от 150 до 300 м²/кг прочность композитов при сжатии увеличилась с 32 до 48 МПа и на изгиб – с 9 до 14 МПа. Установлено, что увеличение тонкости помола наполнителей до 500 м²/кг обеспечивает прочность серокомпозитов до 60-70 МПа. С другой стороны, существенное увеличение степени дисперсности наполнителя

уменьшает разрыв в показателях прочности серокомпозитов, изготовленных на различных наполнителях. Изучаемые составы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы серокомпозитов

Номер состава	Содержание, % массовых долей				Вид помола (мельница)	
	серы	минеральный наполнитель		армирующая добавка		
		вид	содер., %	вид		содер., %
11	40,0	кизельгур	51,0	асбест	9,0	фарфоровая
12	51,0	зола ТЭЦ гидроудаления	44,0	хлопок-очес	5,0	шаровая
13	50,0	отход обогащения хризотил-асбеста	50,0	-	-	шаровая
14	51,0	бой керамического кирпича	44,0	микроцеллюлоза	5,0	шаровая
15	51,0	зола рисовой шелухи	44,0	хлопок-очес	5,0-	фарфоровая

Для получения серокомпозитов работе были опробованы следующие технологические приемы их получения:

1) в расплав серы вводили нагретый до 140-150°C наполнитель и перемешивали до получения однородной массы. Затем вводили нагретый до 140-150°C наполнитель. Смесь тщательно перемешивали, выдерживали 10-15 минут при температуре 150-160°C, укладывали в формы и вибрировали 10-15 секунд. После охлаждения в течение 30-40 минут формы подвергали распалубке;

2) сухую смесь серы с наполнителем и наполнителем помещали в формы и уплотняли на виброплощадке. Затем формы нагревали до 150-160 °С, выдерживали 10-15 минут и охлаждали;

3) смесь наполнителя с наполнителем помещали в формы, нагревали до 140-150°C и заливали расплавом серы с уплотнением на виброплощадке;

4) готовили сухую смесь серы с наполнителем, нагревали до 150-160°C и перемешивали с нагретым до 140-150°C наполнителем, полученную смесь помещали в формы, вибрировали 10-15 секунд, затем выдерживали 10-15 мин при температуре 150-160°C и охлаждали.

Более качественный серосодержащий композиционный материал был получен при изготовлении по технологическим приемам №1 и 4.

С целью выявления влияния режима охлаждения на свойства серного бетона были опробованы три приема:

1) образцы серного композита после формования охлаждали на воздухе при температуре 20±2°C;

2) образцы после формования помещали в воду с температурой 20±2°C;

3) образцы после формования подвергали «мягкому» режиму охлаждения со скоростью 15-20°C/ч.

Как показали исследования, прочность на сжатие образцов через сутки после их изготовления была приблизительно одинаковой при всех режимах охлаждения. Однако определение этой характеристики через 30 суток после изготовления серного бетона показало, что при «мягком» режиме охлаждения образцы имеют большую прочность (на 30-40%), чем образцы, охлаждаемые на воздухе и воде.

При компактировании серокомпозитов в качестве микронаполнителя в работе использовали карбонаты в виде известняка – ракушечника, золу гидроудаления, отходы керамического кирпича, кизельгур, а в качестве армирующих добавок – хризотил-асбест, хлопковый отход - очес, распушенную целлюлозу – эковату. Результаты испытаний показали, что резкое увеличение прочности серных композиций происходит с увеличением дисперсности порошков до $5000 \text{ см}^2/\text{г}$, дальнейшее измельчение менее эффективно и за пределами $10\,000 \text{ см}^2/\text{г}$ становится нецелесообразным, учитывая огромные затраты ресурсов. Очевидно, рациональная граница измельчения микронаполнителя около $5000 \text{ см}^2/\text{г}$. Особая роль при формировании микроструктуры серокомпозитов принадлежит хризотил - асбестовым трубчатым структурам, которые в результате капиллярного эффекта, впитывают расплав серы и стабилизируют её состояние. Этот эффект отражается на физико-механических свойствах – прочность серокомпозита с микронаполнителем из известняка-ракушечника по нашим данным, составляет 40-50 МПа, а подобный же состав с микронаполнителем и микроармирующей добавки – тонкомолотого хризотил-асбеста – 60-70 МПа.

Спекание составляющих композита существенно зависит от дисперсности исходных частиц. Спекание разнородных по природе частиц серокомпозита протекает в условиях взаимной нерастворимости. В свою очередь, адгезия характеризуется смачиванием серы и всех составляющих композита. Исследование влияния смачивания серой проводилось на образцах – порошках, помещенных в фарфоровые тигли при равных условиях термообработки. Результаты показали, что в зависимости от видов наполнителя и микроволокна изменяется время появления расплава.

Компактирование горячих смесей под нагрузкой обуславливает увеличение плотности и, соответственно, прочности готовых образцов серокомпозитов. Механическая обработка исходных смесей активизирует процессы компактирования композитов. При механической активации в шаровой мельнице энергия деформации превращается в энергию поверхностных дефектов и упругую энергию, возврат которой при спекании способствует локальному разогреву, аккомодации и соединению поверхностей. На плотность образца, кроме способа компактирования, оказывает влияние и вид наполнителя, и вид армирующей добавки. Так, наибольшая плотность характерна для образцов, в которых в качестве наполнителя использован бой керамического кирпича при помоле в шаровой мельнице. Однако образцы, изготовленные из смеси, помол которой осуществлен в мельнице Башкирцева, но в качестве наполнителя известняк-ракушечник, имеют плотность более 2 г/см^3 , то есть плотнее каждого из исходных составляющих композита.

В работе исследован способ компактирования под давлением сухих и холодных смесей, но в результате компактирования сухих смесей прессованием, высоких значений плотности не достигнуто, и сравнение образцов, компактированных методом холодного и горячего прессования указывает на существенное различие их плотностей.

Изучение влияния вида армирующих добавок на физико-механические свойства серокомполитов показало, что введение волокнистых наполнителей позволяет повысить прочность серокомполита материала и предотвратить отрицательное влияние неравномерного охлаждения крупноразмерных изделий. Использование волокон с низким модулем упругости (различные органические волокна) приводит к увеличению растяжимости композита, а с высоким модулем (асбест) – к повышению статической и динамической прочности. При прочих равных условиях увеличение прочности дисперсно-армированных серокомполитов по сравнению с не армированными зависит от параметров армирования: длины, диаметра и концентрации волокон. При применении армирования серосодержащих материалов путем введения армирующих волокон в расплав экспериментально доказано, что с увеличением длины волокна прочность на изгиб монотонно растет. Особенно интенсивно прирост прочности наблюдается при длине волокна 20-50 мм. При дальнейшем увеличении длины волокна (более 60 мм) прочность дисперсно-армированного серного материала увеличивается незначительно.

В работе применен способ введения армирующего компонента при помоле серы и установлено, что характер влияния армирующей добавки существенно изменяется, на свойства дисперсно-упрочненных серокомполитов значительное влияние оказывают вид, дисперсность и количество волокнистого наполнителя. Причем зависимость структурно-чувствительных свойств серокомполита от указанных факторов имеет экстремальный характер. Кроме определенного минералогического состава волокнистые наполнители для серокомпозиционных материалов, должны обладать следующими свойствами:

- 1) хорошо смачиваться расплавом серы;
- 2) не вступать во взаимодействие с серой;
- 3) иметь температурный коэффициент линейного расширения, близкий по значению к аналогичному показателю для серного связующего;
- 4) иметь невысокий модуль упругости;
- 5) обладать высокой стойкостью к эксплуатационным воздействиям.

Для определения вида волокнистого наполнителя, соответствующего указанным требованиям, были использованы различные волокнистые наполнители, каждый из которых позволяет регулировать процесс структурообразования или функциональные свойства серокомполита, результаты исследования приведены в таблице 2.

Изучение закономерностей процесса структурообразования позволяют целенаправленно изменять свойства серокомполитов, что является одной задачей, решение которой имеет большое практическое значение. Наличие внутри игольчатых кристаллов хризотил-асбеста полостей с диаметром 13 нм делает возможным заполнения их расплавам серы, что приводит к модификации

структуры серы и, следовательно, регулированию свойств серокомпозитов на уровне наноразмеров. Кроме того, именно условия компактирования, низкая температура появления расплава и применение давления позволяют реализовать капиллярный эффект.

В работе изучали влияние волокнистых добавок хризотил-асбеста, хлопковых волокон, микроцеллюлозы, рисовой шелухи в качестве модифицирующих компонентов серокомпозита на прочность в водонасыщенном состоянии (таблица 3).

Таблица 2. Влияние вида армирующей добавки и времени термообработки на физико-механические свойства серокомпозитов

Номер состава	Вид наполнителя		Время, термообработки, мин.	R _{сж.} , МПа	R _{изг.} , МПа	W, %, Водопоглощение
	минерал	армирующая добавка				
11	Кизельгур	Асбест	30	43	6	2,5
			60	51	7	1,9
12	Зола гидроудаления	Хлопок-очес	30	67	12	0,2
			60	72	14	0,1
13	Отход обогащения хризотил-асбеста	-	30	60	6	0,7
			60	61	7	0,5
14	Бой керамического кирпича	Микроцеллюлоза	30	69	11	0,3
			60	74	13	0,2
15	Зола рисовой шелухи	Хлопок-очес	30	40	7	4,0
			60	43	5	3,5

Таблица 3. Влияние вида армирующей добавки на физико-механические свойства серокомпозита.

Номер состава	Вид наполнителя		R _{сж.} , МПа	R _{изг.} , МПа	R _{сж.} , МПа, водонасыщенное состояние	W, %, водопоглощение
	минерал	армирующая добавка				
11	Кизельгур	Асбест	51	9	42	1,9
12	Зола ТЭЦ гидроудаления	Хлопок-очес	72	14	69	0,1
13	Отход обогащения хризотил-асбеста	-	61	7	54	0,5
14	Бой керамического кирпича	Микроцеллюлоза	74	13	72	0,2
15	Зола рисовой шелухи	Хлопок-очес	43	5	36	3,5

Установлено, что физико-механические свойства серокомпозита в значительной степени зависят от вида, количества и способа введения волокнистой добавки. Немаловажным оказалось, что сера в расплавленном состоянии имеет очень низкое значение поверхностного натяжения – 61 мНм^{-1} (против, например, ртути – 490 мНм^{-1}). Эти свойства обуславливают явление капиллярного всасывания серы в трубки хризотил-асбеста и позволяет существенно увеличить количество волокнистой добавки без снижения физико-механических свойств серокомпозита. Кроме того, проявление этого эффекта в серокомпозитах способствует синергизму его физико-механических свойств. Результатом проявления синергизма является повышение свойств серокомпозита по сравнению со свойствами исходных сырьевых компонентов смеси, причем их улучшение обусловлено не химическим взаимодействием составляющих композита, а созданием трехмерной наноструктурированной системы, в которой проявляется эффект синергизма.

Для изучения эксплуатационных характеристик были изготовлены образцы серокомпозита на серном связующем, а в качестве контрольных - на цементном связующем. В качестве заполнителя использовали щебень из известняка-ракушечника и щебень, изготовленный прессованием с последующим дроблением серокомпозита. Определено, что средняя плотность серокомпозита изготовленного на плотном заполнителе, не превышает среднюю плотность цементного бетона. Средняя плотность серокомпозита, изготовленного на плотном заполнителе (гранитный щебень), находится в пределах 2300 кг/м^3 , а для серокомпозита на пористом заполнителе (известняк-ракушечник) – 1600 кг/м^3 . Плотность серокомпозита с серокомпозитным щебнем, отформованного методом горячего прессования, составила 2200 кг/м^3 , а прочность образцов на серном связующем с заполнителем из серокомпозита составила – 40 МПа . Плотность образца на цементном связующем с заполнителем из серокомпозита составила 2030 кг/м^3 . Таким образом, плотность образцов из серокомпозита сравнима с плотностью образцов на плотном заполнителе.

Одним из основных свойств, определяющих область применения серосодержащего материала, является его прочность. Прочность серокомпозита в основном зависит от прочности и содержания его составляющих: связующей части и наполнителя. На эксплуатационные характеристики серокомпозита оказывает влияние большое число рецептурно-технологических факторов. Поэтому при разработке нового вида серного композиционного материала необходимо учитывать все специфические особенности этого материала, как на стадии подбора состава, так и на стадии его компактирования.

Получение методом горячего компактирования дисперсноармированные образцы серокомпозита имеют повышенные физико-механические свойства по сравнению с серобетоном, изготовленным по традиционной технологии. Установлено, что стойкость серных композитов в воде зависит от глубины проникновения влаги в структуру материала. Как показали испытания, серные материалы интенсивно поглощают воду в первое время, и примерно через 30-40 суток процесс водопоглощения практически прекращается. Водопоглощение серных композитов зависит от многих факторов: содержания серы, вида и

концентрации модифицирующих добавок. При увеличении содержания серы, увеличении длительности термообработки, применении определенных наполнителей водопоглощение серокомпозита уменьшается. Вид и количество наполнителя также оказывают влияние на водостойкость (таблица 4).

Таблица 4. Влияние вида наполнителя на водостойкость серных материалов

Номер состава	Вид наполнителя	Коэффициент водостойкости	Коэффициент морозостойкости после 25 циклов
6	Известняк-ракушечник	0,95	0,91
11	Кизельгур	0,85	0,7
12	Зола ТЭЦ (гидроудаления)	1,01	0,97
13	Отход обогащения хризотил-асбеста	0,8	0,85
14	Бой керамического кирпича	0,98	0,95

Наибольшее снижение прочности наблюдается в составах, изготовленных с использованием кварцевой муки. Составы, изготовленные с использованием в качестве наполнителей андезитовой и диабазовой муки, показали более высокую стойкость. Такое различие, можно объяснить разной степенью адгезионной связи серы с поверхностью тонкомолотого наполнителя, что указывает на возможную обводненность поверхности кварцевых зерен в наполнителе и ухудшении его адгезии с серным связующим. Состав 6 (ракушечник 54, сера 38, асбест 8 %) взят для сравнения.

Таким образом, в работе изучено влияние кварцсодержащих наполнителей на эксплуатационные свойства серокомпозитов. Установлено, что введение в качестве микронаполнителя кремнистых наполнителей существенно снизило все физико-механические свойства по сравнению с образцами, наполненными известняком-ракушечником, золой, молотым керамическим кирпичом. Особенно снизилось водостойкость серокомпозита при введении диатомита. Так для серокомпозитов всех составов характерна высокая водостойкость (водопоглощение 0,1-2%), а образцы на диатомите имеют водопоглощение до 12%.

Показано, что при отработке способов компактирования серокомпозитов необходимо учитывать не только физико-механические свойства наполнителя, но и состояние его поверхности, с точки зрения адгезионного взаимодействия с серным связующим. Определено, что оптимальным является способ совместного помола всех составляющих композита и прессование под давлением нагретой до псевдопластического состояния смеси. В результате этого способа компактирования получены образцы серокомпозита с

плотностью 1,9-2,1 г/см³, прочностью при сжатии 60-70 МПа, прочностью при изгибе 10-15 МПа, водопоглощением 0-2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андреевский Р. А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал.- 2002.- Т.46 - № 5 - С.50-56.
2. *Волгушев А. Н., Шестеркина Н. Ф., Елфимов В. А.* Применение серы и серосодержащих отходов в технологии производства строительных конструкций и изделий // Строительные материалы, 1990, № 6.- С.21-23.

Файл: 17_Нурбатуров.doc
Каталог: C:\Documents and Settings\Санду\Мои документы
Шаблон: C:\Documents and Settings\Санду\Application
Data\Microsoft\Шаблоны\Normal.dotm
Заголовок: УДК
Содержание:
Автор: irina.dyo
Ключевые слова:
Заметки:
Дата создания: 26.11.2008 13:18:00
Число сохранений: 3
Дата сохранения: 26.11.2008 13:44:00
Сохранил: а
Полное время правки: 9 мин.
Дата печати: 06.12.2012 16:11:00
При последней печати
страниц: 8
слов: 2 726 (прибл.)
знаков: 15 539 (прибл.)