

УДК 666.914:661.21

КОРОЗИЙНОСТІЙКИЙ ОБЛИЦЮВАЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ З МІНЕРАЛЬНОЇ В'ЯЖУЧОЇ РЕЧОВИНИ І ЗОЛИ-ВИНОСУ, МОДИФІКОВАНИЙ РОЗПЛАВОМ СІРКИ

Кандидати техн. наук В. І. Тарасевич, Ю. Г. Гасан

CORROSION-RESISTANT FACING MATERIAL WITH OF MINERAL BINDERS AND ASSETS MODIFIED BY SULFUR MELT

PhD (Tech.) V. Tarasevych, PhD (Tech.) Y. Gasan

Анотація. У роботі розглянуто питання отримання композиційного матеріалу на основі гіпсової в'язучої речовини або інших в'язучих речовин і сірки з підвищеними експлуатаційними характеристиками виробів з них. Досліджено технологічні фактори, які впливають на коефіцієнт зміцнення, водостійкість і хімічну стійкість гіпсозольних виробів, просочених у розплав сірки. Встановлено закономірності просочення гіпсозольної матриці розплавом сірки з урахуванням капілярно-пористої структури гіпсозольного каменю і фізико-технічних властивостей сірки. Одержаний сіркогіпсовий композит відрізняється високою міцністю, водо- і корозійною стійкістю до агресивних середовищ підприємств харчової і хімічної промисловості, об'єктів залізничної інфраструктури, де його слід використовувати у вигляді спеціальних облицювальних виробів.

Ключові слова: гіпсове в'язуче, зола, розплав сірки, капілярне просочування, водостійкість, хімічна стійкість.

Abstract. The paper considers the issues of obtaining a composite material based on gypsum binder and sulfur with high performance. Technological factors influencing the hardening coefficient,

water resistance and chemical resistance of gypsum products impregnated in sulfur melt have been studied. The regularities of impregnation of gypsum matrix with sulfur melt are established taking into account the capillary-porous structure of gypsum stone and physical and technical properties of sulfur. The regularities of impregnation of gypsum matrix with sulfur melt are established taking into account the capillary-porous structure of gypsum stone and physical and technical properties of sulfur. Research and consideration of mass transfer indicators during impregnation of gypsum concrete products with sulfur melt allowed to optimize the technology. Thus, by the method of capillary impregnation on the original laboratory installation, the mass transfer coefficients for sulfur were measured. As a result of these studies, the dependences of the mass transfer coefficient on the temperature of the sulfur melt, the rate of heating of the melt, the concentration of the filler and the water-solid ratio were obtained. Products made of composite material based on gypsum and sulfur have the following construction and technical characteristics: compressive strength, not less than 30.0 MPa; flexural strength, not less than 6.0 MPa; water resistance coefficient, not less than 0.7; coefficient of corrosion resistance, not less than 0.7; wear resistance, no more than 0.3 g / cm². Analysis of the main construction and technical characteristics of the composite material based on gypsum and sulfur shows that the resulting composite has high strength, water and corrosion resistance to various aggressive environments. Facing tiles made of this material have high performance characteristics and should be used in the lining of buildings of railway infrastructure, drainage systems, fertilizer storage, floors and walls of the chemical and food industries.

Keywords: gypsum binder, ash, sulfur melt, capillary impregnation, water resistance, chemical resistance.

Вступ. Елементи залізничних тунелів завжди працюють в умовах дії на них ґрунтових вод, насичених різними агресивними сполуками, які здатні викликати хімічну або електрохімічну корозію та посилюються дією повітря в тунелях, насиченого вихлопними газами, що викидають потяги. Захист елементів споруд залізничної інфраструктури, і тунелів зокрема, від дії агресивних середовищ залишається актуальним завданням (проблемою).

Ефективним способом підвищення водостійкості й покращення інших будівельно-технічних властивостей капілярно-пористих будівельних матеріалів, зокрема й на основі гіпсу, є їх просочення речовинами, здатними тверднути в поровому просторі цих матеріалів, що сприяє ущільненню структури й перешкоджає проникненню в них вологи.

Оптимальною просочувальною речовиною для модифікації гіпсобетонів є сірка. Відомо, що сірка – це типовий неорганічний термопласт, здатний до утворення численних алотропних модифікацій, і при цьому в розплавленому стані вона має

невелику в'язкість. Сірка добре сумісна з різними полімерними модифікаторами. Вводячи різні добавки, можна регулювати в'язкість і поверхневий натяг у широких межах. Сірка має сильні адгезійні зв'язки до мінеральних наповнювачів і заповнювачів. При нормальних умовах вона хімічно інертна. Навіть при нагріванні практично нерозчинна у воді й кислотах. Сірка діаманітна, є поганим провідником тепла, має інсектицидні властивості, гідрофобна, має низьку температуру плавлення, що дозволяє при невеликих енерговитратах переводити її з твердого стану в рідкий. З технологічної точки зору, процес кристалізації розплаву сірки при охолодженні є більш простим, ніж полімеризація мономерів при виготовленні бетонополімерів [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні відомо кілька технологічних прийомів отримання будівельних матеріалів і виробів із застосуванням сірки різних модифікацій.

Одним з них є просочення традиційних будівельних матеріалів і виробів розплавом сірки, іншим – виготовлення сірчаних

бетонів. Відома властивість розплаву сірки утворювати сильні адгезійні зв'язки з різними мінеральними наповнювачами дозволяє використовувати сірку як основу сірчаного зв'язуючого – мастики, яка у свою чергу є основою структури сірчаних бетонів [3].

Найважливішим компонентом структури мастики є наповнювач, введення якого знижує витрати сірки і сприяє зміні структури і всіх властивостей сірчаної мастики [4]. Однією з найбільш цінних властивостей композиційних матеріалів на основі сірки є їхня висока корозійна стійкість. У ряді робіт відзначається, що сірчаний бетон стійкий до впливу різних кислот.

Однак у цих роботах не досліджено питання, пов'язані з фізико-хімічними явищами, що протікають при взаємодії гіпсової або гіпсозольної матриці й сірки, стійкістю просочених зразків в агресивних середовищах, і недостатньо розглянуто процеси сушіння й просочення з точки зору їх оптимізації.

Визначення мети та завдання дослідження. Мета роботи полягає в тому, щоб розглянути питання отримання композиційного матеріалу на основі гіпсу й сірки з підвищеними будівельно-технічними властивостями, встановити закономірності просочення гіпсозольної матриці розплавом сірки з урахуванням капілярно-пористої структури і визначити

фізико-технічні властивості модифікованих матеріалів.

Основна частина дослідження. З метою оптимізації технології приготування розплаву сірки були проведені експерименти з дослідження впливу температурної передісторії і температури розплаву сірки на коефіцієнт масопереносу сірки. Кінетику капілярного просочення знімали при температурах розплаву сірки 125, 140 і 155 °С, потім нагрівали розплав сірки до температури 170 °С, при цьому в'язкість розплаву сірки значно зростала через розрив кільцевих молекул S_8 і з'єднання їх у довгі ланцюги. При охолодженні розплаву сірки знімали кінетику капілярного просочення при тих самих фіксованих температурах розплаву (125, 140 і 155 °С). Результати експерименту подано на рис. 1. Аналіз результатів показав, що при збільшенні температури розплаву сірки до 155 °С коефіцієнт масопереносу сірки a_{ms} зростає. Це пояснюється алотропними перетвореннями сірки.

З графіка рис. 1 видно наявність температурного гістерезису коефіцієнта масопереносу сірки a_{ms} . Наявність температурного гістерезису коефіцієнта a_{ms} дозволяє оптимізувати процес приготування розплаву сірки, оскільки можна застосовувати інтенсивний нагрів розплаву вище 160 °С, і отримати розплави з ефективними просочувальними властивостями.

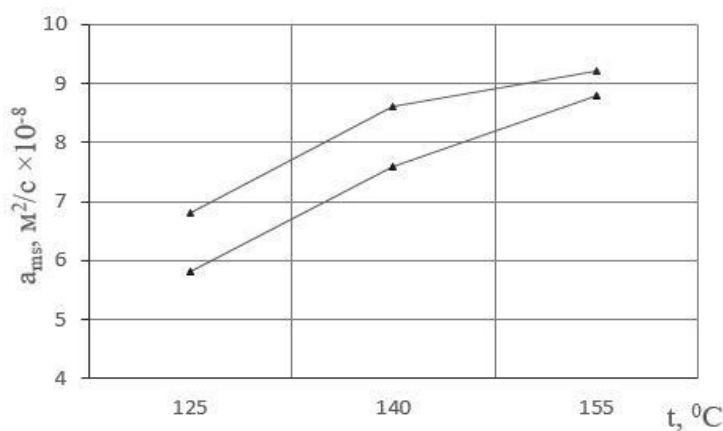


Рис. 1. Залежність коефіцієнта масопереносу a_{ms} від температури розплаву сірки

Результати досліджень впливу концентрації наповнювача і водов'язучого відношення на коефіцієнт масопереносу a_{ms} і максимальний сірковміст U_s показано на рис. 2. Кількісний аналіз результатів експериментів показав, що зі збільшенням концентрації наповнювача коефіцієнт a_{ms} і

U_s зменшуються, а при збільшенні водов'язучого відношення – зростають. Це пов'язано з тим, що при збільшенні концентрації наповнювача зменшуються пористість і середній радіус пор, а при збільшенні водов'язучого відношення ці величини відповідно зростають.

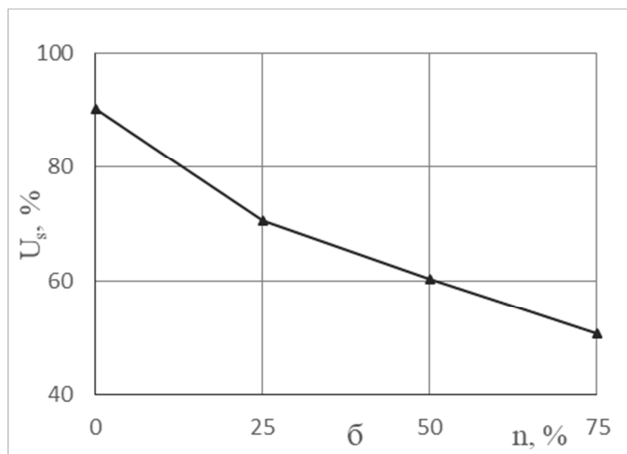
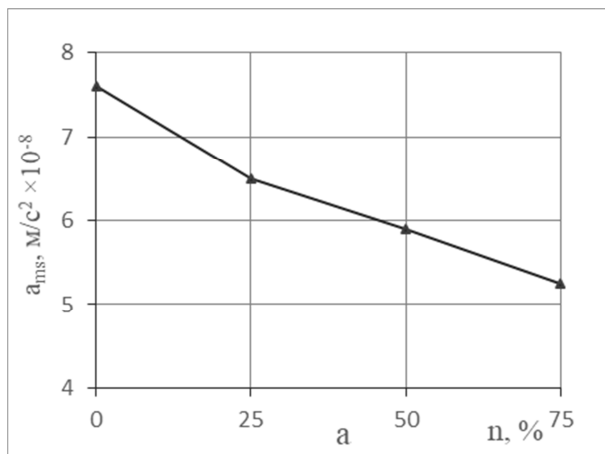


Рис. 2. Залежність коефіцієнта масопереносу a_{ms} (а) і вмісту сірки U_s (б) у гіпсозольних зразках від вмісту золи-виносу

Таким чином, проведені дослідження дозволяють визначати коефіцієнт масопереносу сірки a_{ms} і максимальний сірковміст U_s в просочених виробів залежно від вихідних значень температури розплаву сірки, водов'язучого відношення і вмісту золи-виносу. Це дає можливість для конкретного складу і розміру гіпсозольних виробів ефективно й оперативно визначати тривалість просочення до заданого вмісту сірки.

Оцінювання ефективності просочення зразків здійснювали за коефіцієнтом зміцнення (K_y), який визначали як співвідношення міцності зразка після просочення до вихідного.

Результати дослідження впливу водогіпсового відношення і вмісту сірки у просочених гіпсових зразках на міцність і коефіцієнт зміцнення подані в табл. 1. і на рис. 3.

Таблиця 1
Вплив водогіпсового відношення на міцність гіпсового каменю, просоченого розплавом сірки

В/Г	Пористість, %	$U_s, \%$	$R_{ст}, МПа$	$R_{зг}, МПа$	$K_y(R_{ст})$	$K_y(R_{зг})$
0,45	50,0	71,2	34,1	10,5	4,7	5,0
0,50	53,2	83,5	38,0	10,8	6,5	6,7
0,55	55,8	90,8	42,4	12,5	8,3	8,8
0,60	58,4	97,1	42,8	12,1	9,4	9,8
0,65	60,7	100,0	40,2	11,8	10,2	11,2
0,70	63,1	100,2	36,5	10,2	10,6	12,5

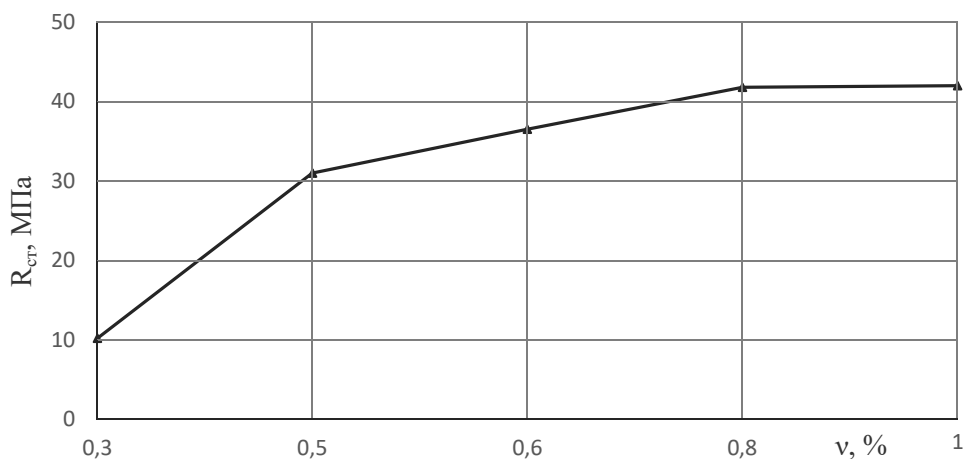


Рис. 3. Залежність межі міцності при стиску просоченого гіпсового каменю від співвідносного вмісту сірки

$$v = U_s / U_{smax}$$

Аналіз результатів, наведених на рис. 3, показує, що міцність просочених зразків підвищується зі збільшенням ступеня заповнення порового простору сіркою. Так, при збільшенні відносного сірковмісту ($v = U_s / U_{smax}$) від 0,30 до 0,90 межа міцності при стиску підвищується від 10,1 до 42 МПа.

Значне збільшення міцності гіпсових зразків у результаті просочення сіркою пов'язане з тим, що висока пористість гіпсового каменю, що ще збільшується за рахунок видалення частини кристалогідратної води, дозволяє створити при просоченні неперервний сірчаний каркас. Утворення сірчаного каркаса з дрібнокристалічною структурою сірки обумовлює високу міцність отриманого композиційного матеріалу.

Аналіз даних, наведених у табл. 1, показує, що коефіцієнт зміцнення просочених гіпсових зразків підвищується при збільшенні водов'язучого співвідношення. Так, при збільшенні В/Г від 0,45 до 0,70 коефіцієнт зміцнення при стиску зростає від 4,7 до 10,6, а при згині – від 5,0 до 12,1. Така залежність пояснюється тим, що при підвищенні водов'язучого співвідношення збільшується пористість каменю в'язучого, що дозволяє при просоченні одержати більш міцний сірчаний каркас. У результаті цього

підвищується міцність просочених зразків. Однак, при підвищенні водов'язучого співвідношення збільшується кількість пор розміром понад 0,2 мм, які частково колюються сіркою, що призводить до зниження міцності сірчаного каркаса. Цим можна пояснити деяке зниження (в 1,17 разу) міцності просочених зразків при збільшенні В/В від 0,60 до 0,70, але при цьому міцність вихідного непросоченого зразка знижується в 1,3 разу, що й обумовлює збільшення коефіцієнта зміцнення.

Після просочення сіркою гіпсова матриця багато в чому втрачає свої властивості і роль каркаса, оскільки при дегідратації вона значно знижує і без того невисоку міцність. У підсумку одержуваний сіркогіпсовий матеріал можна називати композиційним матеріалом із проміжною (допоміжною) матрицею.

Експерименти показали (рис. 4), що міцність просочених зразків знижується при збільшенні вмісту золи-виносу. Це обумовлено тим, що при збільшенні кількості золи-виносу зменшується пористість і, як наслідок, знижується максимальний вміст сірки в просочених зразках. Однак при збільшенні вмісту золи-виносу коефіцієнт зміцнення зростає. Це пов'язано з тим, що при збільшенні кількості золи-виносу міцність вихідного

непросоченого зразка знижується швидше, ніж у просоченого.

Збільшення вмісту полімерної сірки в просочених зразках сприяє підвищенню

їхньої міцності за рахунок зниження внутрішніх напружень і утворення більш міцних адгезійних зв'язків сірки з гіпсозольним каменем.

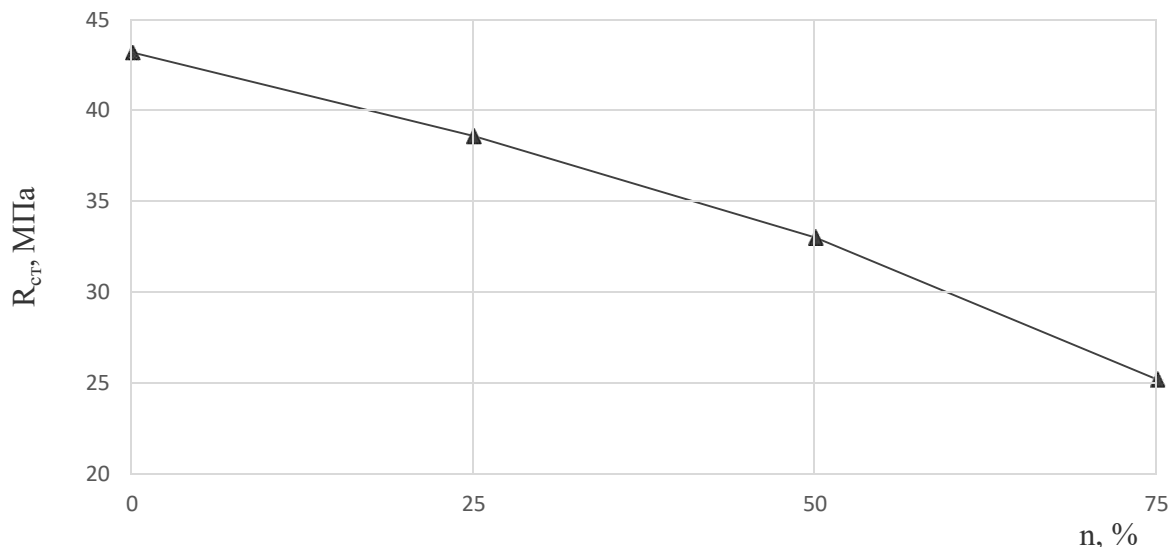


Рис. 4. Залежність межі міцності при стиску просоченого гіпсозольного каменю від вмісту золи-виносу

З метою визначення сфери раціонального використання виробів з композиційного матеріалу на основі в'язучої речовини і сірки в будівництві були проведені дослідження їхньої водостійкості й хімічної стійкості.

Результати дослідження водостійкості просочених сіркою зразків при варіюванні вмісту золи-виносу та відносного сірковмісту наведено в табл. 2.

Аналіз даних показує, що водостійкість просочених зразків істотно залежить від ступеня просочення і кількості золи-виносу. Так, при частковому просоченні гіпсових зразків коефіцієнт водостійкості складає 0,50, у той час як при повній – 0,72. При збільшенні вмісту золи-виносу до 75 % коефіцієнт водостійкості зростає до 0,88. Це зумовлено, по-перше, більш щільною структурою просочуваного гіпсозольного каменю.

Таблиця 2

Залежність коефіцієнта водостійкості від складу просочених зразків

Склад зразка			Відносний вміст сірки	Коефіцієнт водостійкості
гіпс, %	зола-винос, %	В/Т		
100	0	0,55	0,75	0,50
			1,00	0,72
75	25	0,48	0,75	0,58
			1,00	0,78
50	50	0,41	0,75	0,64
			1,00	0,85
25	75	0,34	0,75	0,68
				0,88

По-друге, при збільшенні вмісту золи-виносу зменшується відносний вміст водорозчинних міжкристалічних контактів гіпсу [5]. І, по-третє, при просоченні гіпсозольних виробів, особливо при високому вмісті золи-виносу, розплав сірки, заповнюючи міжзерновий простір золи-виносу, зв'язує зерна, оскільки між сіркою та золю-виносу виникають сильні адгезійні зв'язки. У результаті утворюється матриця з водостійкого матеріалу на зразок сірчаної мастики, яка, як відомо з роботи [2], має високу водостійкість (0,92).

Проведені експерименти дають підставу вважати, що композиційний матеріал на основі гіпсу, золи і сірки належить до водостійких матеріалів, оскільки коефіцієнт водостійкості вище 0,7. Тому можна прогнозувати, що облицювальні вироби з такого матеріалу будуть мати високу довговічність.

Відомо, що хімічна стійкість матеріалу залежить переважно від його проникності і реакційної здатності компонентів матеріалу до впливу агресивних середовищ. Як встановлено, просочення гіпсозольних зразків сіркою значно знижує їхню загальну пористість, що дозволяє істотно знизити проникність гіпсозольної матриці, і тому можна прогнозувати зниження потенційної агресивності середовища [6, 7]. Хімічну стійкість просочених зразків визначали в розчинах сірчано-кислого магнію, сірчаної, оцтової і щавлевої кислот, які є найбільш характерними компонентами агресивних середовищ тваринницьких приміщень, підприємств хімічної та харчової промисловості. Результати випробувань зразків після шестимісячного витримання в названих середовищах наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив вмісту золи і сірки на хімічну стійкість сіркогіпсового композита

Склад зразка		U _s , %	Коефіцієнт хімічної стійкості (K _{х.с.})			
Гіпс, %	Зола-винос, %		Оцтова кислота	Щавлева кислота	H ₂ SO ₄	MgSO ₄
100	0	92.0	0.71	0.71	0.70	0.70
75	25	74.2	0.76	0.78	0.75	0.75
50	50	61.4	0.84	0.84	0.83	0.84
25	75	54.0	0.88	0.88	0.88	0.88

Встановлено, що гіпсові і гіпсозольні зразки, просочені розплавом сірки, мають коефіцієнт хімічної стійкості не менше 0,7. Це дозволяє віднести їх до хімічно стійких у цих середовищах.

Таким чином, встановлено, що величина коефіцієнта зміцнення зростає при збільшенні кількості поглиненої сірки, вмісту золи-виносу та водов'язучого відношення. Показана позитивна роль золи-виносу в підвищенні водостійкості (K_{в.с.} > 0,8) і хімічної стійкості (K_{х.с.} > 0,8) просоченого гіпсозольного каменю за рахунок зменшення відносного вмісту водорозчинних контактів гіпсу і утворення

матриці з сіркозольного матеріалу на зразок сірчаної мастики [8-10].

Проведеними дослідженнями встановлено, що вироби з композиційного матеріалу на основі гіпсу й сірки не включають до свого складу потенційно небезпечні для організму людини й навколишнього середовища сполуки; є хімічно стабільними і не виділяють у повітряне, водне та кислотне середовища нестабільних неорганічних сполук. За висновком Головного санітарного лікаря України, композиційний матеріал на основі гіпсу і сірки рекомендується при будівництві будівель груп «Б» і «В» (промислові і громадські будівлі) [11].

Висновки. На підставі проведених досліджень встановлено закономірності просочення матриці на основі мінеральної в'язучої речовини і золи розплавом сірки, які дозволяють реалізувати композит, утворений двома адгезійно пов'язаними безперервними підструктурами – оптимізовано-пористої штучного каменю і аморфно-кристалічної сірчаної.

Аналіз основних будівельно-технічних характеристик матеріалу на

основі мінеральної в'язучої речовини, золи і сірки показує, що облицювальні вироби, виготовлені з такого матеріалу, мають високі експлуатаційні характеристики і їх доцільно застосовувати для облицювання будівель залізничної інфраструктури, сховищ добрив, дренажних систем, підлог і стін тваринницьких комплексів, підприємств хімічної і харчової промисловості.

Список використаних джерел

1. Менковский М. А., Яворский В. Т. Технология серы. Москва: Химия, 1985. 328 с.
2. Патуров В. В., Волгушев А. Н., Орловский Ю. И. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой. *Строительные материалы*. Сер. 7. Вып. 1. Москва: ВНИИИС Госстроя СССР, 1985. 60 с.
3. Баженов Ю. М., Демьянова В. С., Калашников В. И. Модифицированные высококачественные бетоны. Москва: АСВ, 2006. 368 с.
4. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Специальные бетоны. Москва: Инфра-Инженерия, 2012. 368 с.
5. Гасан Ю. Г., Тарасевич В. И., Кучерова Г. В., Сергієнко О. В. Модифікація і дослідження композиційних матеріалів на основі гіпсової в'язучої речовини з високим вмістом золи винесення ТЕС. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. Одеса, 2015. Вип. 57. С. 53-57.
6. Гасан Ю. Г., Тарасевич В. И. Химически стойкий облицовочный материал из гипсобетона, пропитанного серой. *Докл. I Межгосударст. семинара «Проблемы огнезащиты строительных материалов и конструкций»*. Львов, 1994. С. 202–206.
7. Vlahovic M. M., Martinovic S. P., Boljanac T. D., Jovanic P. B., Volkov-Husovic T. D. Durability of sulfur concrete in various aggressive environments. *Constr. Build. Mater.* 2011. 25. 3926–3934.
8. Mohamed A.-M.O., El Gamal M. Hydro-mechanical behavior of a newly developed sulfur polymer concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2009. 31. P. 186–194.
9. Frolova I., Tikhonov V. V., Poltoranina A. P., Usoltseva N., Fu S.C., Knyazev A. S. Sulfur-containing composite material for the concrete production. *Key Eng. Mater.* 2016. 712. P. 171–175.
10. El Gamal M. M., El-Dieb A. S., Mohamed A.-M.O., El Sawy K. M. Performance of modified sulfur concrete exposed to actual sewerage environment with variable temperature, humidity and gases. *J. Build. Eng.* 2017. 11. P. 1–8.
11. Гасан Ю. Г., Тарасевич В. И., Долгошей В. Б. Исследование токсикологической безопасности производства и эксплуатации изделий из серогипсового композита. *Кераміка. Наука і життя*. 2019. №2 (43). С. 15–17.

Тарасевич Віталій Іванович, кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики Київського національного університету будівництва і архітектури. ORCID: 0000-0002-3249-7029. Тел.: (097) 5149960.
E-mail: vittars@ukr.net.

Гасан Юрій Гусейнович, кандидат технічних наук, професор кафедри будівельних конструкцій Київського національного університету будівництва і архітектури. ORCID: 0000-0002-2510-4418. Тел.: (068) 3785210.
E-mail: gasan.iug@knuba.edu.ua.

Tarasevych V.I., PhD., Assistant Professor of the Department of Physics of Kyiv National University of Construction and Architecture. ORCID: 0000-0002-3249-7029. Тел.: (097) 5149960. E-mail: vittars@ukr.net.

Gasani Yu.G., PhD, Professor of the Department of Technology of Building Structures and Products of Kyiv National University of Construction and Architecture. ORCID: 0000-0002-2510-4418. Тел.: (068) 3785210.
E-mail: gasan.iug@knuba.edu.ua.

Статтю прийнято 02.09.2021 р.