

# **Строительные материалы и изделия**

УДК 691: 661.2

© В. А. Гладких, аспирант

(Московский государственный строительный университет)

© А. И. Альбакасов, доцент, канд. техн. наук

(Оренбургский государственный университет)

© Е. В. Королев, д-р техн. наук, профессор

(Московский государственный строительный университет)

E-mail: gladkich\_87@mail.ru, stroit@mail.osu.ru,

KorolevEV@mgsu.ru

© V. A. Gladkikh, post-graduate student

(Moscow State University of Civil Engineering)

© A. I. Al'bakasov, PhD in Sci. Tech., Associate Professor

(Orenburg State University)

© E. V. Korolev, Dr. Sci. Tech., Professor

(Moscow State University of Civil Engineering)

E-mail: gladkich\_87@mail.ru, stroit@mail.osu.ru,

KorolevEV@mgsu.ru

## **ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ\***

### **ASSESSMENT OF FILLERS` CHEMICAL ACTIVITY FOR SULFUR BINDERS**

Предлагается методика определения химической активности дисперсных фаз, применяемых в технологии серных композитов. Необходимость определения химической активности дисперсных фаз для серных композитов заключается в высокой химической активности расплава серы, способствующей образованию на границе раздела фаз «серо-дисперсная фаза» соединений, не стойких в эксплуатационных средах. Определение химической активности дисперсных фаз позволяет сформировать базу наполнителей, обеспечивающих получение серных композитов с заданными эксплуатационными свойствами и долговечностью. Установлена хорошая корреляция между экспериментальными данными, полученными различными исследователями, и данными по химической активности, установленными по предлагаемой методике.

**Ключевые слова:** дисперсная фаза, серный композит, химическая активность наполнителя, показатель растворимости, показатель удельной растворимости.

A technique of determining the chemical activity of dispersed phases used in the technology of sulfur composites is offered. Such determining the chemical activity of disperse phases for sulfuric composites is imposed by high chemical activity of the molten sulfur promoting formation on the border of phases «sulfur-disperse phase» composites which are not stable in operational environments. Determining the chemical activity of dispersed phases allows to generate a base of fillers providing production of sulfuric composites with set operational properties and durability. There was established a good correlation between the experimental data obtained by different researchers and the data on the chemical activity defined by the proposed method.

**Key words:** dispersed phase, sulfur composite, chemical activity of the filler, solubility index, the specific solubility index.

Большинство породообразующих минералов и наиболее распространенные соединения, входящие в состав минералов, являются химически активными по отношению к сере, что во многих

\* Печатается при поддержке гранта Президента МД-6090.2012.8. Управление структурообразованием и свойствами наноразмерных органоминеральных модификаторов

случаях приводит к образованию растворимых веществ. К химически активным наполнителям относятся вещества, способные вступать в химическое взаимодействие с вяжущим, например ров для строительных композитов различного назначения. Технология синтеза и технология наномодифицирования композитов.

с серой, причем на границе раздела фаз «серо-дисперсная фаза» образуются соединения различного состава. Они оказывают значительное влияние на процессы формирования структуры материала и его физико-механические и эксплуатационные свойства. На формирование структуры и свойств серных композитов значительное влияние оказывают физико-химические взаимодействия, протекающие на границе раздела фаз, прежде всего их интенсивность и степень завершенности [1–10].

Экспериментально установлено, что увеличение количества продуктов реакции на границе раздела фаз «серо-наполнитель» приводит к повышению прочности мастик до 50 % [1, 2] и одновременно к возможному существенному снижению стойкости материала. Очевидно, что для выбора наполнителя необходимо определить его химическую активность по отношению к сере. Использование химически активных и инертных наполнителей, как правило, способствует протеканию нескольких физико-химических процессов, в частности изменению условий кристаллизации серы, дополнительному образованию пор (вследствие химических реакций), образованию на границе раздела фаз соединений, обладающих различной растворимостью в воде или в другой среде эксплуатации. Эти процессы являются следствием активности наполнителя. Их необходимо использовать как дополнительные показатели для выбора наполнителя.

Для оценки химической активности наполнителя в работах [3, 11] предложен показатель  $k_{hf}$ :

$$k_{hf} = k_t \cdot k_n = \frac{a}{\tau_0 / \Pi_s} \cdot \frac{\Pi_t}{\Pi_s}, \quad (1)$$

где  $k_t$  — показатель, характеризующий влияние поризации смеси на ее подвижность;  $\tau_0, \tau$  — предельное напряжение сдвига расплава серы и мастики соответственно;  $k_n$  — показатель, характеризующий влияние наполнителя на общую пористость мастики;  $a$  — эмпирический коэффициент уравнения  $\tau = f(v_f)$ , характеризующий величину  $\tau_0$ ;  $\Pi_t, \Pi_s$  — теоретическая и экспериментальная пористость материала соответственно. Однако показатель  $k_{hf}$  является косвенным, базируется на данных сложных экспериментов, имеющих достаточную относительную погрешность, которая снижает досто-

верность оценки химической активности наполнителя.

В предлагаемой методике химическую активность наполнителя предлагается определять по показателю растворимости в 20 %-ном растворе КОН [12]. Базовой предпосылкой для такого предположения является идентичность (эквивалентность влияния) взаимодействия серы и раствора щелочи с кремнеземсодержащими и другими наполнителями. Исследование проводили по следующей методике. Исходный минеральный образец измельчали, используя планетарную шаровую мельницу Pulvisette 7 [13]. Измельченную навеску высушивали в сушильном шкафу в течение 3 ч. Температура сушки варьировалась от 105 до 300 °С. Высушенный образец в количестве 1 г помещали в стеклянный стакан емкостью 300 мл, заливали 100 мл 20 %-ного раствора КОН и помещали на 3 ч в кипящую водяную баню.

Суспензию периодически перемешивали стеклянной палочкой в течение всего периода нагревания, потом стакан с препаратом снимали с бани и выдерживали суспензию до получения прозрачного раствора. Горячий раствор фильтровали через неплотный беззольный фильтр. Осадок в стакане промывали горячей дистиллированной водой до полного перенесения осадка на фильтр.

Промытый осадок вместе с фильтром на воронке помещали в сушильный шкаф и сушили в течение 3 ч при температуре 105 °С. Высушенный осадок вместе с фильтром взвешивали и по разности между исходным весом образца и весом осадка на фильтре определяли величину растворимой части минерального наполнителя.

Количество растворимого в КОН вещества минерального наполнителя (показатель растворимости) рассчитывали по формуле

$$M = [(P - P_1)/P] \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $M$  — количество растворимого в КОН вещества наполнителя, %;  $P$  — исходная масса навески;  $P_1$  — масса навески после растворения в КОН и высушивания.

Определение химической активности наполнителя производили для кварцевого наполнителя с удельной площадью поверхности  $S_{уд} = 105; 340$  и  $640 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; барита с  $S_{уд} = 790; 900$  и  $1030 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; ферроборового шлака с  $S_{уд} = 300; 510$  и  $760 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; диатомита с  $S_{уд} = 610; 870$  и  $1260 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; асбеста

хризотилового с характерными размерами волокон. Указанные наполнители распространены на территории России, рекомендованы в работах [1, 3, 4, 11], в частности для изготовления серных вяжущих.

Анализ экспериментальных данных показывает, что химическая активность наполнителей не зависит от величины температуры сушки. При этом значение показателя растворимости изменяется не более чем на 3 % при варьировании температуры сушки в диапазоне от 105 до 300 °C.

С увеличением удельной поверхности наполнителя растворимость кремнеземсодержащих наполнителей возрастает (рис. 1, таблица). Растворимость ферроборового шлака мало зависит от удельной поверхности, а у барита не наблюдается изменения  $M = f(S_{уд})$ . С увеличением удельной поверхности хризотилового асбеста, достигаемого распушкой, показатель растворимости возрастает на 12,5 %. Наиболее химически активный наполнитель — диатомит; при одной и той же удельной поверхности его показатель растворимости больше, чем у кварцевого наполнителя, ферроборового шлака и барита. Изложенное позволяет предположить, что серные мастики на основе диатомита будут обладать наибольшей относительной прочностью за счет большего количества продуктов реакции на границе раздела фаз «серра-диатомит», чем у аналогичных наполнителей: кварцевого песка, ферроборового шлака, барита. Необходимо отметить хорошую сходимость полученных данных с результатами рентгенофазового анализа и показателей свойств серных мастик, проведенных в работе [4, 11].

Анализ удельной химической активности наполнителя,  $\text{кг}/\text{м}^2$  (рис. 2), рассчитываемой по формуле

$$A_{уд} = M / (100 \% S_{уд}), \quad (3)$$

показывает, что с увеличением удельной поверхности наполнителя количество растворимого вещества уменьшается, хотя показатель растворимости наполнителя в целом возрастает (рис. 2). Указанный факт можно объяснить следующим образом.

Количество вещества навески можно представить как сумму растворимой и нераствори-

### Показатель растворимости и удельной растворимости различных наполнителей

Удельная поверхность наполнителя $S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{кг}$	Растворимость, %	Удельная растворимость, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot 10^{-4}$
<b>Хризотиловый асбест</b>		
18000*	8,43	0,046
21700**	9,52	0,043
<b>Диатомит</b>		
610	73,11	11,98
870	79,79	9,17
1050	81,54	7,76
1260	82,38	6,54
<b>Кварцевый наполнитель</b>		
105	11,36	10,82
340	13,87	4,08
530	16,35	3,084
640	19,71	3,08
<b>Ферроборовый шлак***</b>		
300	33,36	11,09
510	34,02	6,68
650	34,43	5,30
760	35,18	4,63
<b>Барит</b>		
610	12,05	1,97
790	12,72	1,61
900	12,25	1,36
1030	12,04	1,17

\* Удельная поверхность асбеста определена методом азотной параметрии на приборе Nova 2200e Qantachrome, удельные поверхности остальных наполнителей определены по результатам дисперсного анализа, проведенного на приборе Microtrack S3500; \*\* удельная поверхность хризотилового асбеста после распушки; \*\*\* химический состав ферроборового шлака:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 66,56;  $\text{CaO}$  — 13,1;  $\text{MgO}$  — 12,00;  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 4,34;  $\text{SiO}_2$  — 2,00;  $\text{FeO}$  — 2,0 % мас.; значения показателя растворимости и удельной растворимости определены для наполнителей, высущенных при температуре 105 °C.

мой составляющей:

$$m = m_p + m_n, \quad (4)$$

где  $m$  — исходная масса навески;  $m_p$ ,  $m_n$  — масса растворимой, химически активной и нерастворимой частей навески соответственно.

Предположим, что скорость растворения описывается уравнением вида

$$\frac{dm}{dt} = K, \quad (5)$$

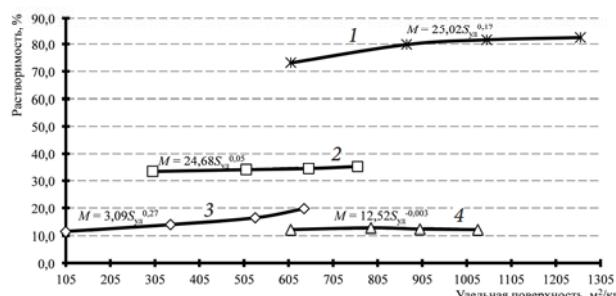


Рис. 1. Зависимость показателя растворимости от удельной поверхности наполнителя: 1 — диатомит; 2 — ферроборовый шлак; 3 — кварцевый наполнитель; 4 — барит

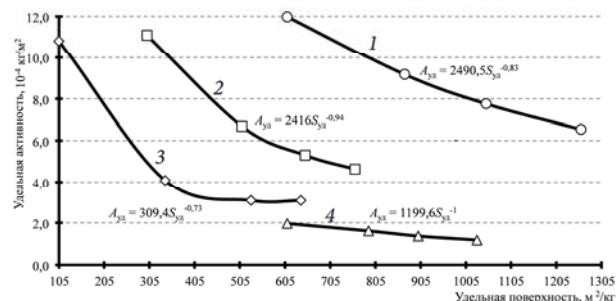


Рис. 2. Зависимость показателя удельной растворимости от удельной поверхности наполнителя: 1 — диатомит; 2 — ферроборовый шлак; 3 — кварцевый наполнитель; 4 — барит

где  $K$  — константа скорости растворения вещества.

Очевидно, что  $K$  зависит от площади взаимодействия  $S$ , температуры  $T$ , концентрации активных компонентов  $C$  и продолжительности эксперимента  $t$ :  $K = f(S, T, C, t)$ . При прочих равных условиях ( $T, C, t = \text{const}$ ) константа скорости растворения зависит только от площади контакта компонентов, то есть  $K = f(S)$ .

Закономерно предположить, что при  $m_h > 0$  верно  $dK = a \frac{dS}{S}$ , решение которого имеет вид  $K = aln(S) + C_0$ ,  $C_0$  — константа интегрирования, или  $K = K_{\min} + aln(S)$ .

При  $S = S_{\min}$ , где  $S_{\min}$  — минимальная удельная площадь поверхности, константа интегрирования:  $C_0 = K_{\min}$ , где  $K_{\min}$  — минимальная константа растворения (рис. 3).

Решение уравнения (5) примет вид:  $\Delta m = K_{\min} \Delta t + aln(S) \Delta t$ , причем  $\Delta m = m_p$ , тогда

$$m_p = K_{\min} \Delta t + aln(S) \Delta t, \Delta t = \text{const}, \quad (6)$$

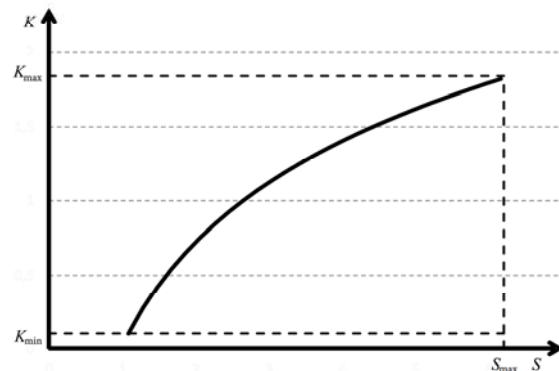


Рис. 3. Зависимость  $K = f(S)$ .

а удельная химическая активность наполнителя

$$A_{\text{уд}} = \frac{dm_p}{dS} = \frac{a \Delta t}{S}. \quad (7)$$

Зависимость (7) точно описывает экспериментальные данные (рис. 2). Сущность наблюдаемого явления заключается в том, что при наличии ограниченного количества растворимого вещества увеличение площади границы контакта на начальном этапе приводит к возрастанию скорости растворения (при фиксированной продолжительности эксперимента), а затем к снижению (по показателю, отнесенному к единице поверхности), так как количество растворимого вещества не зависит от площади контакта. При этом механизм процесса не изменяется. Применение показателя удельной активности возможно только при сопоставлении наполнителей, имеющих одинаковую удельную поверхность.

Таким образом, в работе предложена методика определения химической активности дисперсных фаз, применяемых в технологии серных композитов. Она позволяет прямым способом определить химическую активность дисперсных фаз. Выявлено также, что применение такого показателя, как удельная активность наполнителя, возможно только при сопоставлении химической активности наполнителей, имеющих одинаковую удельную поверхность.

### Список литературы

1. Королев, Е. В. Серные композиционные материалы специального назначения / Е. В. Королев // Строительные материалы. — 2008. — № 3. — С. 99–104.
2. Методологические принципы выбора оптимальных наполнителей композиционных материа-

лов / А. П. Прошин, А. М. Данилов, Е. В. Королев и др. // Изв. вузов. Строительство. — 2004. — № 10. — С. 15–20.

3. Радиационно-защитные и коррозийно-стойкие серные строительные материалы / Е. В. Королев, А. П. Прошин, Ю. М. Баженов и др. — М.: Палеотип, 2004. — 464 с.

4. Комплексный способ управления структурой и свойствами серных радиационно-защитных строительных материалов / Д. Г. Киселев, Е. В. Королев, Н. А. Прошина и др. // Региональная архитектура и строительство. — 2010. — № 1. — С. 4–10.

5. Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Ю. М. Баженов, Е. В. Королев, И. Ю. Евстифеева и др. — М.: Изд-во РГАУ — МСХА им К. А. Тимирязева, 2008. — 167 с.

6. Кухаренко, Л. В. Серобетон на основе местного сырья и промышленных отходов Норильского региона / Л. В. Кухаренко, Н. В. Личман // Строительные материалы. — 2000. — № 1. — С. 25–26.

7. Волгушев, А. Н. Производство и применение серных бетонов / А. Н. Волгушев, Н. Ф. Шестеркина. — М.: ЦНИИТЭ ИМС, 1991. — 51 с.

8. Королев, Е. В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Е. В. Королев. — М.: Палеотип, 2004. — 464 с.

9. Mohamed, A. M. O. Sulfur Concrete for the Construction Industry: A Sustainable Development Approach / A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal. — Fort Lauderdale: J. Ross Publishing, 2010. — 424 p.

10. Bahrami Adeh, N. Preparation of Sulfur Mortar from Modified Sulfur / N. Bahrami Adeh, M. Mohtadi Haghghi, N. Mohammad Hosseini // Inorganic Chemical Industries Research Group, Iranian Research and Development Center for Chemical Industries. — 2008. — № 1. — Р. 123–127.

11. Королев, Е. В. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы / Е. В. Королев, Ю. М. Баженов, А. И. Альбакасов. — Оренбург: ИПК ОГУ, 2010. — С. 224–225.

12. Волженский, А. В. Гипсоцементно-пущдолавовые вяжущие, бетоны и изделия / А. В. Волженский, В. И. Стамбулко, А. В. Ферронская. — М.: Изд-во литер. по строительству, 1971. — 318 с.

13. Научно-образовательный центр по направлению «Нанотехнологии». — URL: [www.nocnt.ru](http://www.nocnt.ru).

## References

1. Korolev, E. V. Sernye kompozitsionnye materialy spetsial'nogo naznacheniya / E. V. Korolev // Stroitel'nye materialy. — 2008. — № 3. — S. 99–104. [Korolev, E. V.

Sulfuric composite materials of special purpose / E. V. Korolev // Building materials. — 2008. — № 3. — P. 99–104.]

2. Metodologicheskie printsipy vybora optimal'nykh napolniteley kompozitsionnykh materialov / A. P. Proshin, A. M. Danilov, E. V. Korolev i dr. // Izv. vuzov. Stroitel'stvo. — 2004. — № 10. — S. 15–20. [Methodological principles of selecting optimum fillers of composite materials / A. P. Proshin, A. M. Danilov, E. V. Korolev, etc. // News of higher schools. Building. — 2004. — № 10. — P. 15–20.]

3. Radiatsionno-zashchitnye i korroziyno-stoykie sernye stroitel'nye materialy / E. V. Korolev, A. P. Proshin, Yu. M. Bazhenov i dr. — M.: Paleotip, 2004. — 464 s. [Radiation-protective and corrosion-proof sulfuric building materials / E. V. Korolev, A. P. Proshin, Yu. M. Bazhenov, etc. — M.: Palaeotype, 2004. — 464 p.]

4. Kompleksnyy sposob upravleniya strukturoy i svoystvami sernykh radiatsionno-zashchitnykh stroitel'nykh materialov / D. G. Kiselev, E. V. Korolev, N. A. Proshina i dr. // Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo. — 2010. — № 1. — S. 4–10. [Complex way of managing the structure and properties of sulfuric radiation-protective building materials / D. G. Kiselyov, E. V. Korolev, N. A. Proshina, etc. // Regional architecture and building. — 2010. — № 1. — P. 4–10.]

5. Nanomodifitsirovannye korrozionno-stoykie sernye stroitel'nye materialy / Yu. M. Bazhenov, E. V. Korolev, I. Yu. Evstifeeva i dr. — M.: Izd-vo RGAU — MSKhA im K. A. Timiryazeva, 2008. — 167 s. [Nano-modified corrosion-proof sulfuric building materials / Yu. M. Bazhenov, E. V. Korolev, I. Yu. Evstifeeva, etc. — M.: RGAU — MTAA named after K. A. Timiryazev, 2008. — 167 p.]

6. Kukharenko, L. V. Serobeton na osnove mestnogo syr'ya i promyshlennyykh otkhodov Noril'skogo regiona / L. V. Kukharenko, N. V. Lichman // Stroitel'nye materialy. — 2000. — № 1. — S. 25–26. [Kukharenko, L. V. Sulfric concrete produced on the basis of local raw materials and industrial wastes of Norilsk region / L. V. Kukharenko, N. V. Lichman // Building materials. — 2000. — № 1. — P. 25–26.]

7. Volgushev, A. N. Proizvodstvo i primenie sernykh betonov / A. N. Volgushev, N. F. Shesterkina. — M.: TsNIITEh IMS, 1991. — 51 s. [Volgushev, A. N. Production and application of sulfuric concrete / A. N. Volgushev, N. F. Shesterkina. — M.: TSNTIITEh IMS, 1991. — 51 p.]

8. Korolev, E. V. Radiatsionno-zashchitnye i korrozionno-stoykie sernye stroitel'nye materialy / E. V. Korolev. — M.: Paleotip, 2004. — 464 s. [Korolev, E. V. Radiation-protective and corrosion-proof sulfuric building materials / E. V. Korolev. — M.: Palaeotype, 2004. — 464 p.]

9. Mohamed, A. M. O. Sulfur Concrete for the Construction Industry: A Sustainable Development Approach / A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal. — Fort Lauderdale: J. Ross Publishing, 2010. — 424 p.

10. Bahrami Adeh, N. Preparation of Sulfur Mortar from Modified Sulfur / N. Bahrami Adeh, M. Mohtadi Haghghi, N. Mohammad Hosseini // Inorganic Chemical Industries Research Group, Iranian Research and Development Center for Chemical Industries. — 2008. — № 1. — P. 123–127.
11. Korolev, E. V. Radiatsionno-zashchitnye i khimicheski stoykie sernye stroitel'nye materialy / E. V. Korolev, Yu. M. Bazhenov, A. I. Al'bakasov. — Orenburg: IPK OGU, 2010. — S. 224–225. [Korolev, E. V. Radiation-protective and chemically proof sulfuric building materials / E. V. Korolev, Yu. M. Bazhenov, A. I. Al'bakasov. — Orenburg: IPK OGU, 2010. — P. 224–225.]
12. Volzhenskiy, A. V. Gipsotsementno-putstsol-novye vyazhushchie, betony i izdelya / A. V. Volzhenskiy, V. I. Stambulko, A. V. Ferronskaya. — M.: Izd-vo liter. po stroitel'stu, 1971. — 318 s. [Volzhenskiy, A. V. Plaster cement-puzzolanic binders, concrete and products / A. V. Volzhensky, V. I. Stambulko, A. V. Ferronskaya. — M.: Publishing house of literature on building, 1971. — 318 p.]
13. Nauchno-obrazovatel'nyy tsentr po napravleniyu «Nanotekhnologii». — URL: [www.nocnt.ru](http://www.nocnt.ru). [Scientific-educational center in the direction of "Nanotechnology". — URL: [www.nocnt.ru](http://www.nocnt.ru).