

Значительную долю промышленных отходов составляют золошлаковые отходы (ЗШО) теплоэнергетики. Ежегодно в России образуется около 70 млн. т. ЗШО. Существенной проблемой является нахождение путей их применения - многотоннажные золошлаковые отходы тепловых электростанций занимают значительные площади и создают угрозу экологической безопасности республики Татарстан. Использование их в качестве компонентов силикатных бетонов ограничено ввиду высокопористой структуры получаемых материалов, которая определяет их низкие показатели по водостойкости [1]. Прочность таких материалов также невысока. Устранить указанные недостатки можно, сформировав на поверхности изоляционный слой из гидрофобного и прочного материала. Одним из эффективных методов повышения стойкости конструкций к различным агрессивным воздействиям среды и, следовательно, повышения их долговечности является уплотнение поровой структуры строительных материалов пропиткой. Для этой цели используют довольно разнообразные пропиточные композиции. В последнее время большое внимание уделяется изучению технологии пропитки строительных материалов мономерами типа стирола, метилметакрилата и др. [2-3]. Мономеры, применяемые для пропитки бетонов, наряду с положительными свойствами (низкая вязкость, высокая прочность после полимеризации и т. п.) обладают такими отрицательными свойствами, как летучесть, взрывоопасность паров, токсичность, которые в некоторых случаях сильно усложняют практическое применение этого способа. Кроме того, мономеры очень дороги. Дефицитность этих материалов в промышленности ограничивает их использование в строительстве. Поэтому изыскание новых, более дешевых и доступных для строительства пропиточных композиций является важной и актуальной задачей. Одним из решений такой задачи является использование расплава серы для пропитки строительных материалов. Известны серные композиционные материалы с высокими водостойкими прочностными свойствами [4], а также технологии получения водостойких покрытий путем пропитки в серном расплаве [5]. Таким образом, можно повысить водостойкие и прочностные свойства древесины, керамики, бетона. Однако в литературе отсутствуют сведения по пропитке в серном расплаве цементных бетонов, модифицированных золошлаковыми отходами. Такая поверхностная обработка, на наш взгляд, позволила бы существенно повысить водостойкие и прочностные свойства модифицированных силикатных бетонов и, тем самым, расширить области утилизации золошлаковых отходов теплоэнергетики и серных отходов нефтеперерабатывающего комплекса. В работе использовались следующие материалы: - цемент, класс прочности 42,5 Н (ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия); - сера - отход Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода. По химическому составу эти отходы содержат 99,9% серы, т.е. практически представляют собой товарный продукт; - строительный песок (ГОСТ 8736-93. Песок для строительных

работ); - золошлаковые отходы ТЭЦ-2 г.Казани следующего состава (масс.%): SiO₂ – 47,7-52,2; Al₂O₃ +TiO₂ – 21,24-25,28; CaO+ MgO – 4,3; Fe₂O₃ – 5,2-5,9; R₂O – 1,84-19,03; SO₃ – 0,2. - стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078-81).

Образцы композиций готовили путем смешения исходных компонентов (цемент: песок: ЗШО) в заданных соотношениях и заливкой в формы размером 2x2x6 см. Оптимальным с точки зрения прочностных свойств материала, является соотношение цемент:наполнитель (песок и ЗШО), равное 1:3. После распалубки форм полученные изделия сушили в сушильном шкафу в течение часа при температуре 100С и затем осуществляли пропитку в серном расплаве при температуре 140С. Очевидно, что для повышения прочностных и водостойких свойств необходимо получить более глубокий защитный серный слой.

Пропитывающие свойства серного расплава зависят от его вязкости.

Термическое поведение серного расплава известно. Так, при нагревании серы до 1590С расплав имеет наименьшую вязкость, обусловленную раскрытием молекулы серы и образованием восьмиатомных серных радикалов. Дальнейшее повышение температуры инициирует полимеризацию и образование полимерной серы с числом атомов серы в цепи до миллиона. Вязкость резко повышается и такой расплав не может проникать в бетон. При введении модификатора жидкого стекла вязкость серного расплава несколько понижается в широком температурном интервале, что свидетельствует о существовании короткоцепных радикалов и отсутствии полимеризации даже при более высоких температурах. Таким образом, происходит повышение пропитывающей способности расплава в более широком температурном интервале и на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой. Результаты испытаний полученных материалов на физико-механические показатели представлены на рисунках. На рисунке 1 представлены графики зависимости предела прочности при сжатии исходных образцов без пропитки, пропитанных серой и образцов пропитанных серой, модифицированных силикатом натрия. По сравнению с исходными образцами из силикатного бетона прочность пропитанных в серном расплаве образцов повысилась. Так, образцы бетона, наполненного песком, имеет прочность при сжатии 32,5 МПа, то есть после пропитки прочность повысилась в 9 раз. Значения прочности при сжатии образцов цемент: ЗШО после пропитки также стали выше (R_{сж} повысилась в 4 раза). Введение в расплав модифицирующей добавки силиката натрия (жидкого стекла) положительно сказывается на прочностных свойствах конечных материалов. Прочность образцов, содержащих золошлаковые отходы, увеличивается и принимает максимальное значение при содержании ЗШО 66% (рис.1). По всей видимости, при этом количестве ЗШО в структуре образца формируются поры таких размеров, при которых модифицированный серный расплав может свободно проникать в бетон. За счет этого образуется беспористая плотная структура и механические свойства изделия повышаются.

Рис. 1 - Зависимость прочности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы пропитанные в $S+Na_2SiO_3 - 1\%$; 4 - образцы пропитанные в $S+Na_2SiO_3 - 3\%$ На рис. 2 представлены графики зависимости водопоглощения исходных образцов без пропитки, пропитанных серой и образцов пропитанных серой, модифицированных силикатом натрия. Рис. 2 - Зависимость водопоглощения образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы пропитанные в $S+Na_2SiO_3 - 1\%$; 4 - образцы пропитанные в $S+Na_2SiO_3 - 3\%$ Можно наблюдать, что при введении модифицирующей добавки - силиката натрия, водостойкие свойства строительных композиционных материалов повышаются. Водопоглощение образцов бетона на золошлаковом наполнителе, пропитанных в расплаве серы, понизилось до 12%. А водопоглощение образцов пропитанных в модифицированном расплаве серы приближается к нулю. Плотность силикатного бетона, модифицированного золошлаковыми отходами, после пропитки также повышается (рис.3). Если плотность исходных образцов составляет 1,1-1,7 г/см³, пропитанных в серном расплаве 1,8-2,2 г/см³, то в модифицированном серном расплаве 2-2,6 г/см³. Испытания на теплофизические свойства (рис. 4) показали уменьшение теплопроводности образцов с повышением доли в них ЗШО. Рис. 3 - Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы пропитанные в $S+Na_2SiO_3 - 1\%$; 4 - образцы пропитанные в $S+Na_2SiO_3 - 3\%$ Как следует из зависимости «теплопроводность количество ЗШО в образце», с повышением доли золошлаковых отходов теплопроводность бетона существенно понижается (с 0,187 до 0,16 Вт/(м оС) - для образцов исходного бетона и с 0,2658 до 0,1066 Вт/(м оС) - для образцов, пропитанных в серном расплаве, модифицированном Na_2SiO_3). Рис. 4 - Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО: 1- образцы пропитанные в $S+Na_2SiO_3$; 2-образцы без пропитки серой На микрофотографиях образцов, пропитанных в серном расплаве, отмечается появление на поверхности светлого слоя, обусловленного формированием плотного защитного слоя серы. В приповерхностном слое отмечается появление зеленоватой окраски, характерной для сульфидов, что можно объяснить частичным химическим взаимодействием серы и компонентов цемента (например, гидроксида кальция) с образованием сульфида кальция. Образцы обладают покрытием с большей глубиной пропитки (толщиной до 1см), поэтому имеют повышенную прочность, плотность и низкое водопоглощение. Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что поверхностное покрытие состоит, главным образом, из кристаллического кварца, ромбической серы и сульфида кальция. Таким образом, при введении модификатора - жидкого стекла, уменьшается вязкость серного расплава, происходит повышение

пропитывающей способности расплава в более широком температурном интервале, а на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой. Введение в состав цементного бетона золошлаковых отходов позволяет улучшить теплоизоляционные свойства бетона, что объясняется формированием высокопористой структуры. Такие материалы имеют крайне низкую прочность и высокое значение водопоглощения, что делает их не пригодными для использования в качестве теплоизоляционных материалов в строительстве. Технология получения защитного водостойкого и упрочняющего покрытия на бетоне методом пропитки в серном расплаве, модифицированном Na_2SiO_3 существенно повышает прочностные, теплоизоляционные и водостойкие свойства материалов, что позволяет расширить область применения разработанных материалов, например, в качестве теплоизоляции в наружных стенах.