В настоящее время в Российской Федерации накоплено огромное количество промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду и охватывающих большие пространства. Масштабы переработки твердых отходов угольных теплоэлектростанций на сегодня крайне низки, что вызывает скопление огромных количеств золошлаковых отходов (ЗШО) в отвалах, требующих изъятия из оборота значительных площадей. Вместе с тем ЗШО по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Использование их в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве – один из стратегических путей решения экологической проблемы в зоне работы ТЭС. Шлаки и золы имеют хорошую перспективу для широкого их использования с целью ресурсосбережения, то есть решения экономических проблем, связанных с сохранением природных ресурсов цветных, редких металлов и других материалов [1]. Использование золошлаковых отходов активно внедряется в производство строительных материалов с низкой теплопроводностью. Однако структура материалов, модифицированных ЗШО, высокопористая, чем обусловлены низкие водостойкие и прочностные свойства [2] Эти недостатки можно устранить, сформировав на поверхности изоляционный слой из гидрофобного и прочного материала. Известна технология пропитки пористых материалов различными пропитывающими составами, для повышения их прочностных и водостойких свойств [3]. В последнее время как у нас в стране, так и за рубежом значительное внимание исследователей уделяется способу уплотнения порового пространства бетона путем его пропиткой мономерами или олигомерами с последующей их полимеризацией в поровой структуре бетона [4-7]. В результате пропитки получают бетонополимеры с высокими прочностными характеристиками, плотностью, морозостойкостью и повышенной стойкостью к некоторым агрессивным средам [8, 9, 10, 11]. Однако высокая стоимость мономеров, их дефицитность и сложная технология получения бетонополимеров сдерживают их практическое применение. Кроме того, мономеры и олигомеры обладают рядом недостатков. Олигомеры имеют сравнительно высокую вязкость, а мономеры повышенную токсичность и летучесть, что связано с возможностью образования взрывоопасных смесей. Поэтому разработка новых, более дешевых и недефицитных пропиточных композиций является важной и актуальной задачей. В статье [12] показано, что пропитка силикатных бетонов в серном расплаве образует водостойкое покрытие материалов. Пропитка серой значительно повышает прочность бетона. Путем пропитки в серном расплаве можно повысить прочностные и водостойкие свойства бетонов, керамики и древесины. Сера менее дефицитна и значительно дешевле мономеров, используемых для пропитки бетонов. Её стоимость составляет всего 62 руб/т. Бетоны, пропитанные серой, по своим физико-механическим свойствам незначительно уступают бетонополимерам. Кроме того, с технологической точки

зрения, процесс кристаллизации серы значительно проще и доступнее, чем полимеризация мономеров в поровом пространстве бетонов. 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. – цинкхлористый (ZnCl₂)(ГОСТ 7345-78). В исследованиях использовались композиции, которые готовились путем перемешивания исходных компонентов (цемент: песок: ЗШО) в заданных соотношениях. Затем полученные смеси заливали в формы размером 2х2х6 см. Было установлено, что оптимальное соотношение в композициях –цемент:наполнитель (песок и ЗШО) составляет 1:3. Далее полученные композиции сушили в сушильном шкафу в течение часа при температуре 100С и потом пропитывали в серном расплаве при температуре 140С. Для получения максимального положительного эффекта и для повышения прочностных и водостойких свойств необходимо получить более глубокий защитный серный слой. Известно, что пропитывающие свойства серного расплава зависят от его вязкости. Отмечалось [9], что при нагревании серы до 159С расплав имеет наименьшую вязкость, обусловленную раскрытием молекулы серы и образованием восьмиатомных серных радикалов. При дальнейшем повышении температуры начинается полимеризация и образуется полимерная сера с числом атомов серы в цепи до миллиона. При этом повышается вязкость расплава, который не сможет проникать в бетон. При введении модификатора хлорида цинка вязкость серного расплава уменьшается в большом температурном интервале, вследствие этого повышается пропитывающая способность расплава. Нами было исследовано влияние добавки ZnCl₂ на вязкость серного расплава. Установлено, что введение 1% ZnCl₂ существенно снижает вязкость расплава, что повышает его пропитывающую способность, вследствие чего на поверхности бетона образуется более плотный защитный слой. Это говорит о том, что образуются короткоцепные радикалы и отсутствует полимеризация даже при более высоких температурах. Полученные образцы исследовались на физико-механические испытания. Графики зависимости предела прочности при сжатии образцов без пропитки,

пропитанных серой и образцов пропитанных серой, модифицированных хлоридом цинка представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, прочность образцов существенно возросла по сравнению с прочностью образцов без пропитки. Т.е. прочность образцов, пропитанных в модифицированном 1% $ZnCl_2$ серном расплаве, в 10 раз выше, чем не пропитанных и Рис. 1 - Зависимость прочности образцов от процентного содержания ЗШО: 1-без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 1%; 4 - образцы пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 5% на 50% выше, чем у пропитанных в не модифицированном серном расплаве. Эти результаты можно объяснить тем, что сера проникла в поры образцов, заполнив пустоты, и создала защитный слой, тем самым в несколько раз увеличив прочностные свойства бетонных образцов, а также образцов, модифицированных золошлаковыми отходами. Прочностная характеристика образцов второго и третьего состава, с содержанием в них ЗШО 33% и 66% соответственно, имеет наиболее высокие показатели (рис. 1). Это можно обосновать тем, что данные образцы имеют достаточную, для проникновения серного расплава, пористую структуру. Особенно хорошо увеличение прочности заметно на кривой, где в расплав серы добавлен 1% $ZnCl_2$, что лишь подтверждает, что в результате введения модификатора, увеличилась проницаемость расплава в поры, поэтому образовалась очень плотная и прочная структура образца. Из рис. 2 видно, что водопоглощение образцов бетона на золошлаковом наполнителе, пропитанных в расплаве серы, понизилось до 2%. Установлено, что высокие водостойкие свойства пропитанных образцов обусловлены содержанием гидрофильной серы в приповерхностном слое. Рис. 2 - Зависимость водопоглощения образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 1 %; 4 образцы пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 5 % Было установлено (рис. 3) что плотность образцов уменьшается пропорционально увеличению содержания ЗШО в составе композиций, это обусловлено образованием в них крупных пор, из-за чего и уменьшается плотность, и, как следствие, прочность образцов без пропитки, что обуславливает необходимость пропитки данного материала в серном расплаве. На графике можно наблюдать, что плотность образцов, пропитанных в серном расплаве, гораздо выше, чем не пропитанных. Так же можно заметить, что плотность образцов пропитанных серным расплавом, с введением модификатора $ZnCl_2$, немного выше, чем у образцов пропитанных серным расплавом без добавки, что свидетельствует о наилучшем заполнении пор образцов серным расплавом и как следствие образование наиболее прочной и водостойкой структуры образца. Рис. 3 - Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО: 1- без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 1%; 4 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 5 % В результате проведенных экспериментов, нами были установлено, что в

изучаемом материале, с увеличением содержания в нем золошлаковых отходов теплоэнергетики, снижается плотность и формируется высокопористая структура. Это должно привести к изменению теплопроводных свойств материала. Как известно, пористая структура, обусловленная наличием большого количества воздушных пузырьков, обеспечивает материалам низкие теплопроводные свойства [12]. Поэтому мы измерили теплопроводность образцов исходных цементных композиций и композиций, пропитанных в серном расплаве. Как видно из графика (рис. 4), для не пропитанных образцов, значения теплопроводности несколько ниже, чем для пропитанных. Причем, с повышением доли золошлаковых отходов теплопроводность бетона последовательно понижается. Однако, после пропитки, эта зависимость претерпевает некоторые изменения и не является линейной. Указанное отклонение может быть результатом изменения структуры образцов и глубины пропитки в серном расплаве. Очевидно, что в значение теплопроводных свойств вносят вклад два фактора - пористость образцов и глубина получаемого пропиточного слоя. Повышение пористости, с одной стороны, понижает теплопроводность образцов и повышает возможность получения большей глубины пропиточного слоя. С другой стороны, серное покрытие влияет на теплопроводность цементного бетона. В результате одновременного воздействия этих факторов, суммарная теплопроводность образцов изменяется через минимум в точке, отвечающей составу «цемент:ЗШО:песок» = 1:2:1. По всей видимости, именно в образцах такого состава формируются поры размера, оптимального для максимальной пропитки в серном расплаве. На это указывают также значения прочности, плотности и водопоглощения пропитанных образцов.

Рис. 4 - Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 1%; 2 - образцы, пропитанные в $S+ZnCl_2$ - 5 %; 3 - образцы без пропитки серой

Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что поверхностное покрытие состоит, главным образом, из кристаллических фаз ромбической серы, сульфата и сульфида кальция, силикатов и алюминатов кальция, этрингита $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$. Таким образом, при введении модификатора хлорида цинка, уменьшается вязкость серного расплава, происходит повышение пропитывающей способности расплава в более широком температурном интервале, а на поверхности бетона формируется более плотный защитный слой. Высокую прочность и низкое водопоглощение материала, можно объяснить структурой полученных композиций. Благодаря большому содержанию ЗШО, в структуре сформировались крупные открытые поры, что обеспечило высокую степень пропитки его расплавом серы. Сера при твердении образовала с бетоном прочную водостойкую структуру. Тем же объясняется и низкая теплопроводность образцов данного состава. Данные композиции могут использоваться в качестве теплоизоляции в наружных стенах, для изготовления

дорожных и тротуарных плит, бордюрных камней, виноградных стоек, лотков, труб, тубингов, секций опреснительных установок, элементов морских причалов, каркаса градирен, блоков сенажных башен и многих других конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по прочности и водостойкости.