

Введение Отвалы золошлаковых отходов (ЗШО) занимают большие площади, а их содержание требует значительных эксплуатационных затрат, которые влияют на повышение себестоимости производства электроэнергии. Они являются источником загрязнения окружающей среды, представляют опасность для здоровья населения и угрозу растительному и животному миру близлежащих районов, а, стало быть, требуют утилизации. По химическому и минералогическому составу ЗШО во многом идентичны природному минеральному сырью и пригодны для использования в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве [1-2]. Эффективным направлением использования ЗШО является применение их в технологии силикатных теплоизоляционных материалов. Однако, высокопористая структура получаемых материалов не обеспечивает высокие водостойкие и прочностные свойства. Эти недостатки можно устранить, сформировав на поверхности изоляционный слой из гидрофобного и прочного материала, например, серы. Сера нефтегазового комплекса занимает значительную долю в объеме промышленных отходов. Ежегодно в России образуется около 6 млн. т серы. На нужды химической, бумажной, резиновой промышленности, а также в сельском хозяйстве перерабатывается около 3 млн. т. Таким образом, перепроизводство серы в России составляет 3 млн. т. В связи с этим, разработка технологий утилизации серы становится актуальной. Высокая прочность, водостойкость, гидрофобность и устойчивость к агрессивным средам делает серу великолепным материалом для получения водостойких композиционных материалов [3-4].

Экспериментальная часть Известны технологии получения водостойких покрытий путем пропитки в серном расплаве. Пропитка серой значительно повышает прочность бетона. Прочность на сжатие, для пропитанного высокопрочного бетона, в три раза превышает прочность непропитанного бетона. Модуль упругости возрастает вдвое. Так же пропитанный серой бетон проявляет большую химическую стойкость к воздействию таких агрессивных сред, как растворы кислот и солей. Однако неизвестно применение серных покрытий при изготовлении теплоизоляционных материалов на основе ЗШО и отсутствуют сведения о применении в качестве модификаторов серных расплавов силиката натрия. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование свойств теплоизоляционных материалов на основе зол ТЭЦ с покрытием, полученным пропиткой в модифицированном серном расплаве. 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.%): SiO_2 – 47,7-52,2; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ – 21,24-25,28; $\text{CaO} + \text{MgO}$ – 4,3; Fe_2O_3 – 5,2-5,9;

R2O – 1,84-19,03; SO3 – 0,2. - силикат натрия- стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078-81). Образцы композиций готовили путем смешения исходных компонентов (цемент: песок: ЗШО) в заданных соотношениях и заливкой в формы размером 2х2х6 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 1000С и затем осуществляли пропитку в серном расплаве при температуре 1400С. 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 (Rсж 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+Na₂SiO₃ – 1%; 4 - образцы пропитанные в S+Na₂SiO₃ – 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+Na₂SiO₃ – 1%; 4 - образцы пропитанные в S+Na₂SiO₃ – 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. Рис. 3 - Зависимость плотности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - без пропитки серой; 2 - пропитанные чистой серой; 3 - образцы пропитанные в S+Na₂SiO₃ – 1%; 4 - образцы пропитанные в S+Na₂SiO₃ – 3% Испытания на теплофизические свойства (рис. 4) показали уменьшение теплопроводности образцов с повышением доли в них ЗШО. 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 °С) – для образцов исходного бетона и с 0,2658 до 0,1066 Вт/(м °С) – для образцов, пропитанных в серном расплаве, модифицированном Na₂SiO₃). Рис. 4 - Зависимость теплопроводности образцов от процентного содержания ЗШО: 1 - образцы пропитанные в S+Na₂SiO₃; 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. 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.