

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ С ДОБАВКОЙ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ

CONSTRUCTIONAL MATERIALS OF GENERAL PURPOSE WITH ADDITIVE OF TECHNOGENIC PRODUCTS OF CHEMICAL WATER TREATMENT OF CHPP

УДК 691.4

**А.С. Ковчур^{1*}, П.И. Манак², С.Г. Ковчур¹,
В.Н. Потоцкий¹, В.Ю. Сергеев¹**

¹ Витебский государственный технологический университет

² ОАО «Обольский керамический завод»

<https://doi.org/10.24411/2079-7958-2019-13616>

**A. Kauchur^{1*}, P. Manak², S. Kauchur¹,
V. Patotski¹, V. Sergeev¹**

¹ Vitebsk State Technological University

² JSC «Obolsky ceramic plant»

РЕФЕРАТ

ОСАДКИ ХИМВОДОПОДГОТОВКИ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ, ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛИ, ТРОТУАРНАЯ ПЛИТКА, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ТЕХНОГЕННЫЕ ПРОДУКТЫ, ИСПЫТАНИЕ МАТЕРИАЛОВ, РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Основной целью представленной работы является исследование влияния добавок техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ на физико-механические свойства тротуарной плитки. Современные тенденции технологического развития предусматривают переработку техногенных продуктов энергетического комплекса с использованием их в производстве строительных и отделочных материалов, что является важным резервом ресурсосбережения в строительстве. Представлен рентгенофазовый анализ техногенных продуктов химводоподготовки. В результате проведенных исследований установлена возможность использования таких отходов для производства строительных материалов общего назначения на основе бетонных смесей. Для изготовления экспериментальных партий рассчитаны дозировки компонентов с учетом добавок осадков химводоподготовки. На ОАО «Обольский керамический завод» изготовлена опытно-экспериментальная партия тротуарной плитки для проведения дальнейших исследований физико-химических и физико-механических показателей. Исследования показали, что добавление от 5 до 10 % отходов улучшает формовочные свойства цементного раствора при производстве тротуарной плитки.

ABSTRACT

WATER TREATMENT SLUDGES, INORGANIC WASTE, COMBINED HEAT AND POWER PLANTS, PAVING SLABS, STRUCTURE FORMATION, TECHNOGENIC PRODUCTS, MATERIAL TESTING, X-RAY PHASE ANALYSIS

Main objective of the presented work is the research influence of additives of technogenic products of chemical water treatment of combined heat and power plant on physical-and-mechanical properties of paving slabs. Modern trends in technological development envisage the processing of technogenic products of the energy complex using them in the production of building and finishing materials, which is an important reserve of resource saving in construction. The X-ray phase analysis of technogenic products of chemical water treatment is presented. As a result of the research conducted, the possibility of using such waste for the production of general purpose building materials based on concrete mixtures has been established. For the manufacture of experimental batches, the dosages of the components were calculated taking into account the addition of chemical water treatment sludge. At JSC «Obolsky Ceramic Plant» a pilot experimental batch of paving slabs was made for further research of physical, chemical and physical-mechanical parameters. Studies have shown that adding from 7 to 10 % of waste improves the molding properties of cement mortar in the production of paving slabs.

* E-mail: askovch@tut.by (A. Kauchur)

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой актуальной народно-хозяйственной проблемы предполагает разработку эффективных безотходных технологий за счёт комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, обусловленного хранилищами отходов. Большинство отходов промышленного производства могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным показателям они являются уникальным сырьём. Годовой экономический ущерб от загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления оценивается на уровне 10 % от ВВП.

Ежегодно на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) и станциях обезжелезивания образуются тысячи тонн отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния и являются ценным химическим сырьём. Вопрос переработки отходов, образующихся после водоподготовки на станциях обезжелезивания и ТЭЦ, в Республике Беларусь до сих пор не решён. Согласно данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды, ежегодно на ТЭЦ, входящих в состав РУП «Минскэнерго», образуется 3700–3800 тонн железосодержащих отходов (Минские ТЭЦ № 3, № 4, № 5). По данным Витебского областного комитета природных ресурсов и охраны окружающей среды на территории области накопилось около 7000 тонн железосодержащих отходов, имеющих 3 класс опасности [1].

Учитывая, что в настоящее время на долю тепловых электростанций в Беларуси приходится основная часть вырабатываемой энергии, масштабы образующихся шламовых отходов являются значительными для организации их промышленной переработки. Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование в качестве техногенного сырья при изготовлении продукции общестроительного назначения, в частности, тротуарной плитки.

Цель представленной работы – исследование влияния добавок техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ на физико-механические свойства тротуарной плитки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырья для производства тротуарной плитки используются: цемент, песок, вода и техногенные продукты химической водоподготовки ТЭЦ «Южная».

Портландцемент ПЦ-500 (D0) имеет следующий химический состав (%): 21,55 – оксид кремния; 65,91 – оксид кальция; 5,55 – оксид алюминия; 4,7 – оксид железа; 1,9 – ангидрид серной кислоты; 1,46 – оксид магния; 0,35 – оксид калия; 0,49 – потери при прокаливании.

Основную часть цемента составляет цементный клинкер, химический состав которого включает в себя (%):

- C_2S ($2CaO \times SiO_2$) двухкальциевый силикат – 16,7;
- C_3S ($3CaO \times SiO_2$) трехкальциевый силикат – 59,8;
- C_4AF ($4CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$) четырехкальциевый алюмоферрит – 14,3;
- C_3Al ($3CaO \times Al_2O_3$) трехкальциевый алюминат – 6,7.

На практике, для получения материалов общестроительного назначения в основном используют цементный клинкер с высоким содержанием трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината (указанные компоненты составляют около 65–70 % от общего веса клинкера).

Песок, используемый при производстве плитки, должен соответствовать требованиям ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия». Химический состав песка должен удовлетворять следующим требованиям (%):

- содержание оксида кремния (SiO_2) – не менее 98;
- содержание глинистых и илистых примесей – не более 2,0.

Вода должна соответствовать требованиям СТБ 1114.

Техногенные продукты, образующиеся при химической водоподготовке на ТЭЦ, представляют собой влажную массу тёмно-коричневого цвета. В зависимости от времени года и места образования отходы могут содержать от 5 до 35 % влаги [2]. Для установления химического состава осадков, образующихся при химической водоподготовке на ТЭЦ, использовались методы количественного анализа, а также рентгенофа-

зовый анализ [3, 4]. Образцы отходов брали в летний период 2017 года. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что состав техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ «Южная» представлен следующими основными фазами: кварц SiO_2 и кальцит $CaCO_3$ в количественном соотношении 16 мас. % и 84 мас. % соответственно. Также возможно присутствие незначительного количества фаз доломита $(Ca \cdot Mg)CO_3$ (рисунок 1) [3].

Для подтверждения достоверности полученных результатов фазового состава было проведено дополнительное исследование техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ «Южная» на рентгеновском дифрактометре UltimaIV фирмы Rigaku. Образцы отходов брали в зимний период 2017–2018 гг. Определение влажности проводили методом выпаривания влаги в сушильном шкафу при $t = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Влажность образцов составила 38,25 %. Фазовый анализ проводили с применением ПО PDXL2 и базы данных рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. В результате

установлено, что состав неорганических отходов химводоподготовки ТЭЦ «Южная» представлен основными фазами кварца SiO_2 – 2 мас. %; $FeO(OH)$ – 16 мас. %; $CaCO_3$ – 82 мас. % (рисунок 2).

Полученные результаты показывают, что состав техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ (осадки химводоподготовки код 8410500) варьируется в зависимости от времени года и метеорологических условий.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ИХ ОБСУЖДЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

Для изготовления тротуарной плитки используется метод вибролитья. Загрузку исходных материалов в рабочий смеситель производили в следующей последовательности: песок, цемент, вода с добавками техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная». Продолжительность перемешивания смесей и тепловой режим обработки установлен производственной лабораторией ОАО «Обольский керамический завод». При тепловлажностной обработке тротуарных плит соблюдались режимы твердения, установленные

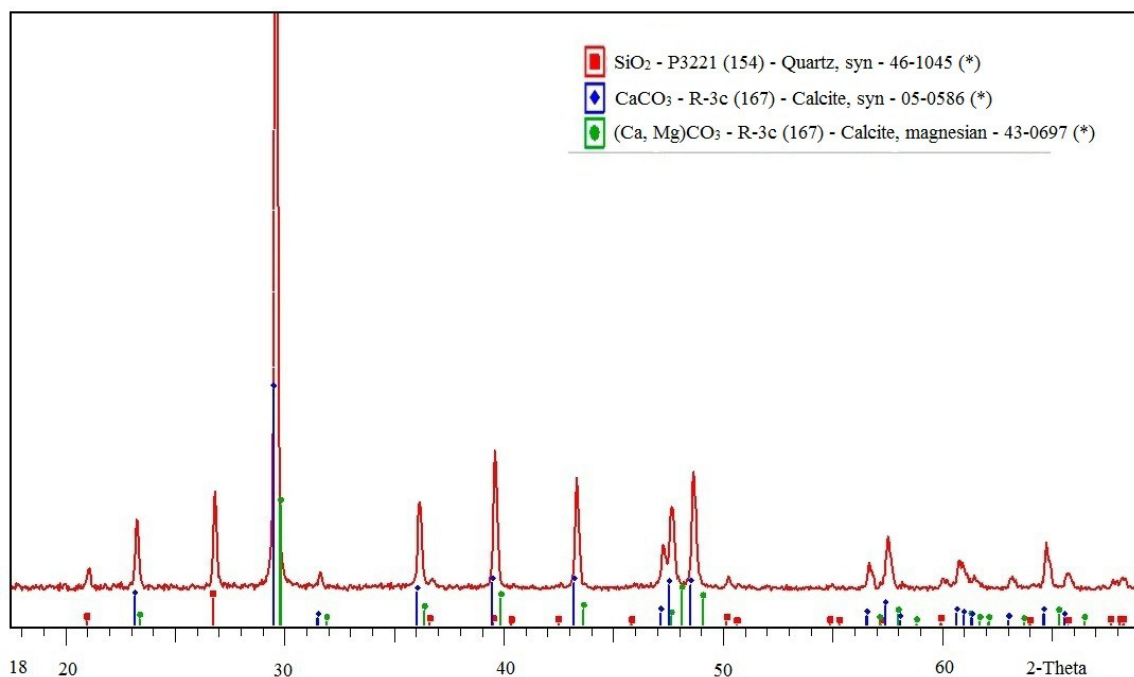


Рисунок 1 – Дифрактограмма исходного образца техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ «Южная» (лето 2017)

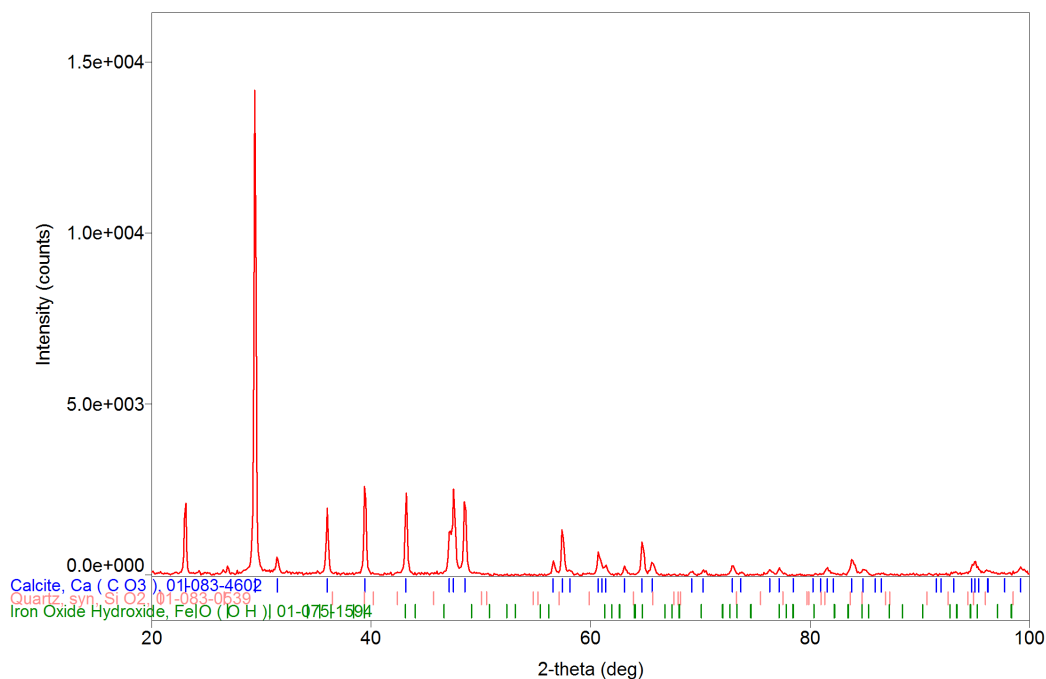


Рисунок 2 – Дифрактограмма исходного образца техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ «Южная» (зима 2017–2018)

техрегламентом ОАО «Обольский керамический завод». Вследствие того, что состав техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ «Южная» варьируется в зависимости от времени года и метеорологических условий, при изготовлении тротуарной плитки предварительно перемешиваются отходы, полученные в разный период года, для исключения влияния сезонных колебаний химического состава. Схема процесса изготовления серых тротуарных плит с добавками отходов ТЭЦ представлена на рисунке 3.

Требования к качеству бетонной смеси: дозирование компонентов для приготовления бетонной смеси осуществляется весовым способом со следующей точностью взвешивания: цемент, вода, добавки (техногенные продукты химической водоподготовки ТЭЦ «Южная») – 1 %, песок – 2 %. Достижение бетоном нормируемой прочности – 28 суток. Внешний вид, качество поверхностей плитки и значения фактических отклонений геометрических параметров плитки должны соответствовать требованиям СТБ 1071-2007. Высота рустов для образования швов в примыкании сборных элементов покрытий не должна

превышать 3 мм [5].

Для проведения исследований на ОАО «Обольский керамический завод» изготовлена серия тротуарной плитки с различным процентом вложения отходов. Для этого использовались: форма – «Брусчатка 180×120×60»; вес одного изделия – 3 кг. Состав смеси по технологической карте (в частях): цемент – 1 часть; песок – 1,8; щебень – 2,6.

Для производства опытной партии тротуарной плитки использовалось следующее оборудование и оснастка: мешалка, вибростол, форма – «Брусчатка 180×120×60».

Для изготовления экспериментальных партий использовались следующие дозировки компонентов (таблица 1).

Время схватывания зависит от температуры окружающей среды. Процесс схватывания начинается через 45–60 минут. При более низких температурах этот процесс начинается позже. Исследование физико-механических и физико-химических свойств серой тротуарной плитки проводилось в соответствии с СТБ 1071-2007 «Плиты бетонные и железобетонные для тротуа-

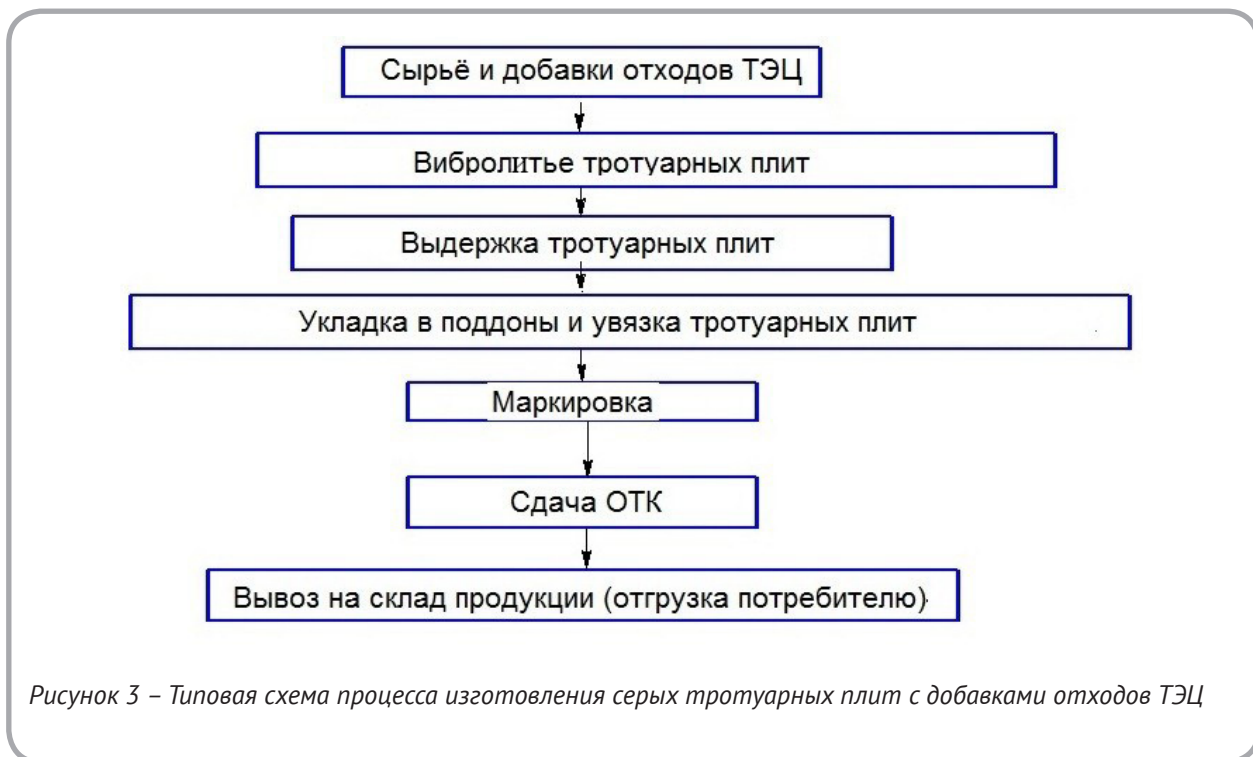


Таблица 1 – Варианты смеси для изготовления плитки

№ п/п	Вариант	Компоненты смеси, кг			
		Цемент	Песок	Щебень	Отходы химводо-подготовки
1	Серая тротуарная плитка без отходов	2,220	4,000	5,780	–
2	Вместо цемента с добавлением прокаленных отходов химводо-подготовки по массе – 5 %	2,109	4,000	5,780	0,111
3	Вместо цемента с добавлением прокаленных отходов химводо-подготовки по массе – 10 %	1,998	4,000	5,780	0,222
4	Вместо цемента с добавлением прокаленных отходов ХВО по массе – 15 %	1,887	4,000	5,780	0,333

ров дорог» и СТБ 1152-99 «Плиты тротуарные и камни бортовые бетонные вибропрессованные» [5, 6]. Тротуарные плитки изготавливают из крупнозернистого или мелкозернистого бетона с применением неорганических отходов, образующихся на станциях обезжелезивания или теплоэлектроцентралях. Классы бетона по прочности на сжатие и растяжение при изгибе долж-

ны соответствовать установленным в проектной документации. Плиты тротуарные изготавливают из бетонов классов прочности на сжатие В 22,5; В 25; В 27,5; В 30; В 35 и классов по прочности на растяжение при изгибе В 2,8; В 3,2; В 3,6; В 4,0; В 4,4. Морозостойкость бетона плит должна соответствовать установленной в проектной документации и быть не ниже F250. Водопоглоще-

ние бетона плит по массе не должно превышать 5 % для плит из крупнозернистого бетона и 6 % для плит из мелкозернистого бетона. Удельная эффективная активность естественных радионуклидов бетона плит, применяемых в пределах населённых пунктов, не должна превышать 740 **Бк/кг**, а применяемых вне населённых пунктов – не должна превышать 1350 **Бк/кг** [7].

Исследования образцов плитки проводились в производственной лаборатории ОАО «Обольский керамический завод». Непосредственно перед испытанием в течение 4 часов образцы, предназначенные для исследований, выдерживались в помещении с температурой воздуха 20±5 °С и относительной влажностью не менее 55 %. Затем их подвергли визуальному осмотру,

устанавливая наличие дефектов в виде осколы рёбер, раковин и инородных включений. Образцы, имеющие трещины, осколы рёбер глубиной более 5 **мм**, раковины диаметром более 3 **мм** и глубиной более 2 **мм**, а также следы расслоения и недоуплотнения бетонной смеси, исследованию не подлежат. Программа испытаний предусматривала следующее (таблица 2). В таблице 3 приведены результаты испытаний серой тротуарной плитки.

В результате испытаний физико-механических свойств серая тротуарная плитка, изготовленная с использованием неорганических отходов ТЭЦ «Южная», соответствует требованиям СТБ 1071-2007 «Плиты бетонные и железобетонные для тротуаров дорог» и СТБ 1152-99

Таблица 2 – Программа проведения исследований

Наименование объекта испытаний	Наименование ТНПА, устанавливающего метод испытаний
1 Класс бетона по прочности на сжатие	СТБ 1152-99 ГОСТ 10180-2012
2 Марка бетона по морозостойкости	СТБ 1152-99 ГОСТ 10060.0-95, ГОСТ 10060.2-95
3 Водопоглощение бетона	ГОСТ 12730.0-78, ГОСТ 12730.3-78

Таблица 3 – Результаты испытаний

Наименование показателя. Единицы измерения	Номер пункта ТНПА, устанавливающего требования к продукции	Нормированное значение показателей, установленных ТНПА	Среднее значение показателей для образцов		
			Содержание отходов (масс. %)		
			5	10	15
1 Марка бетона по морозостойкости	СТБ 1071 п. 4.6.10	F250	F250		
2 Класс бетона по прочности на сжатие, МПа	СТБ 1071 п. 4.6.5	класс бетона по прочности на сжатие, не менее B22.5	27,5	24,3	17,7
3 Водопоглощение, %	СТБ 1071 п. 4.6.13	не более 6	1,2	2,1	2,7
4 Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	ГОСТ 30108–94	не более 370	179,9	178,0	183,2

«Плиты тротуарные и камни бортовые бетонные вибропрессованные», ГОСТ 30108–94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов».

Проведено исследование влияния на процессы структурообразования в тротуарной плитке содержания в исходном сырье неорганических отходов (рисунки 4, 5). С помощью оптического микроскопа «Микромед С-11» проведено исследование

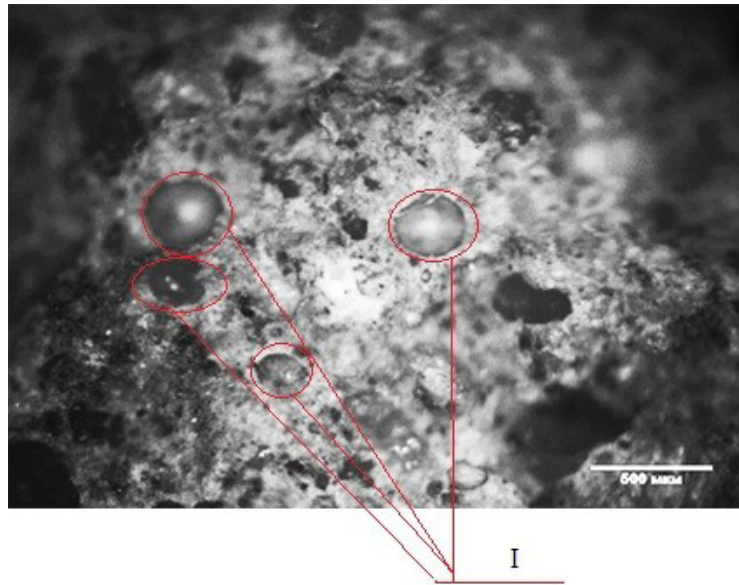


Рисунок 4 – Микроструктура образца плитки без добавок техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ

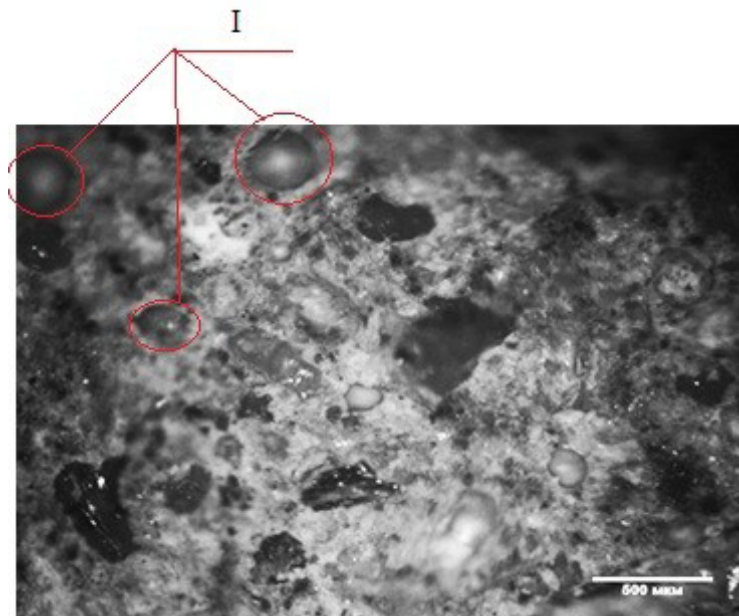
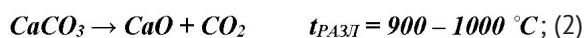
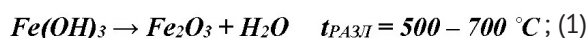


Рисунок 5 – Микроструктура образца плитки с добавкой техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ (процент добавки – 10 %)

дование микроструктуры образцов плитки.

При твердении цемента происходят реакции гидратации, гидролиза и обменного взаимодействия, протекающие при затворении цемента водой в жидкой фазе или на поверхности твердых частиц цемента. Большинство реакций сопровождается выделением теплоты. Продукты реакции – твердые вещества либо квазитвердые, частично растворимы в воде и образуются в условиях постоянного уменьшения массы воды в процессе твердения [8, 9].

В процессе изготовления цветной тротуарной плитки техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ проходят подготовку в виде прокаливания, дробления и просеивания. Учитывая состав продуктов в процессе прокаливания, будут происходить следующие реакции с участием основных фаз:



Таким образом, в процессе подготовки отходов при прокаливании часть инертных добавок, таких как кальцит $CaCO_3$ и $Fe(OH)_3$, будут превращаться в активные. Изучение химических реакций, протекающих при взаимодействии цементного клинкера с указанными добавками, связано с большими трудностями. Клинкер состоит из минералов, в различной степени модифицированных твердыми растворами, застывшей жидкой фазы, стекла и т. п. Кроме того, вода в процессе взаимодействия с цементом насыщается переходящей в раствор добавкой продуктов химической водоподготовки. При этом наблюдается взаимовлияние отдельных реакций, происходящих при твердении [9]. Быстрое твердение трехкальциевого алюмината вызывает раннее структурообразование в цементном тесте, что препятствует хорошему перемешиванию компонентов, образуются воздушные поры (области I на рисунке 4). Введение добавок техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ уменьшает относительное количество

трехкальциевого алюмината, замедляет процесс структурообразования, уменьшает пористость смеси (области I на рисунке 5).

ВЫВОДЫ

Теоретические и экспериментальные исследования, а также исследования микроструктуры образцов плитки (рисунки 4, 5) показали, что цементный раствор с добавками отходов от 5 до 10 % улучшает процесс формирования плитки, обеспечивая требуемые физико-механические свойства. Это объясняется тем, что компоненты шламовых отходов, адсорбируясь на поверхности клинкерных зерен цемента и песка, уменьшают трение между ними, благодаря чему смесь становится более пластичной и эластичной, а также менее пористой. Тротуарная плитка с добавками отходов от 5 до 10 % полностью соответствует требованиям ТНПА.

Влияние добавки неорганических отходов на процессы структурообразования при производстве плитки зависит от процента вложения этих отходов. Исследования показали, что при увеличении процента вложения отходов (до 10 %) основным изменением микроструктуры является снижение пористости, так как количество дисперсных частиц в смеси (исходное сырьё + добавка) увеличивается. Размеры пор также становятся меньшими. Дальнейшее увеличение процента вложения отходов приводит к некоторому снижению доли вяжущего компонента в структуре смеси, что проявляется в снижении прочностных характеристик плитки, а также увеличению показателя водопоглощения. Проведенные исследования использовались при изготовлении опытной партии тротуарной плитки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Логинов, В. Ф. (2016), *Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень 2015 г.*, Минск, 363 с.
2. Макаров, Д. В. (2016), Перспективы использования промышленных отходов для получения керамических строительных материалов, *Горный информационно-аналитический бюллетень*, 2016, № 5, С. 254–281.
3. Ковчур, А. С., Гречаников, А. В., Ковчур, С. Г., Тимонов, И. А., Потоцкий, В. Н. (2018), Керамический кирпич с добавлением осадков химической водоподготовки теплоэлектроцентралей, *Труды БГТУ*, 2018, Серия 2, № 2, С. 146–158.
4. Большова, Т. А. (2012), *Основы аналитической химии : учеб. для студентов высшего проф. образования, 5-е изд., стер.*, Москва, Издательский центр «Академия», 2012, Т. 1, 384 с.
5. СТБ 1071–2007. Плиты бетонные и железобетонные для тротуаров дорог. Технические условия. Введ. 2008-03-01, Минск : Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2008, 15 с.
6. СТБ 1152–99. Плиты тротуарные и камни бортовые бетонные вибропрессованные. Методы определения прочности и морозостойкости. Введ. 1999-04-13, Минск : Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 1999, 21 с.
7. ГОСТ 30108–94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. Введ. 1995-01-01, Москва : Стандартинформ, 2007, 11 с.
8. Райхель, В., Конрад, Д. (1979), *Бетон: В 2-х ч. Ч. 1. Свойства. Проектирование. Испытание*, Москва, Стройиздат, 1979, 111 с.

REFERENCES

1. Loginov, V. F. (2016), *Sostoyanie prirodnoy sredy Belarusi: ekologicheskiy byulleten' 2015 g.* [Condition of the environment of Belarus: ecological bulletin of 2015.], Minsk, 2016, 363 p.
2. Makarov, D. V. (2016), The prospects of use of the industrial wastes for receiving ceramic structural materials [Perspektivy ispolzovaniya promyshlennyh othodov dlya polucheniya keramicheskikh stroitelnyh materialov], *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' – Mountain informational and analytical bulletin*, 2016, № 5, pp. 254–281.
3. Kauchur, A., Hrachanikau, A., Kauchur, S., Trutniov, A., Patotski, V. (2018), Ceramic brick with addition of rainfall of chemical water treatment of combined heat and power plants [Keramicheskiy kirpich s dobavleniem osadkov himicheskoy vodopodgotovki teploehlektrocentralej], *Trudy BGTU – Works of BSTU*, 2018, Series 2, № 2, pp. 146–158.
4. Bolshova, T. A. (2012), *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry], Moscow, Publishing center «Akademiya», 2012, V. 1, 384 p.
5. STB 1071-2007. Plates concrete and reinforced concrete for sidewalks of roads. Technical specifications, Minsk, The Ministry of Architecture of Republic of Belarus publ., 2008, 15 p.
6. STB 1152-99. Plate sidewalk and stones onboard concrete vibropressed. Methods of determination of durability and frost resistance, Minsk, The Ministry of Architecture of Republic of Belarus publ., 1999, 21 p.
7. GOST 30108-94. Materials and products structural. Definition of a specific effective activity of natural radionuclides, Moscow, Standartinform publ., 2007, 11 pages.

9. Dr. James J. Beaudoin. On the Validity of Colloidal Models for Hydrated Cement Paste (англ.). http://www.cementlab.com/C-S-H_Colloid_Model.htm.

8. Raykhel', V., Konrad, D. (1979), *Beton: V 2-kh chastyakh Chast'. 1. Svoystva. Proektirovanie. Ispytanie* [Concrete: In 2 parts. Part. 1. Properties. Projection. Test], Moscow, Stroyizdat publ., 1979, 111 p.

9. Dr. James J. Beaudoin. On the Validity of Colloidal Models for Hydrated Cement Paste. http://www.cementlab.com/C-S-H_Colloid_Model.htm.

Статья поступила в редакцию 17. 04. 2019 г.