

УДК 691.335

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМА ХИМВОДООЧИСТКИ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

А. В. Каклюгин, В. В. Боброва, М. П. Валов, В. С. Щербакова

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

В статье описаны известные направления утилизации шлама химводоочистки теплоэлектростанций при производстве строительных материалов и изделий. Предложено использовать данный вторичный ресурс в качестве тонкодисперсного наполнителя в составе комплексного модификатора для искусственных прессованных гипсовых композитов с целью повышения их прочности и водостойкости. Установлено, что комплексный модификатор, состоящий из карбонатсодержащего наполнителя и однозамещенного фосфата аммония, положительно влияет на процесс организации структуры материала. Кроме того, благодаря этому воздействию на поверхности элементов кристаллизационной структуры образуются экранирующие защитные пленки из труднорастворимого фосфата кальция. Показана возможность замены вторичными ресурсами значительного количества вяжущих веществ в составе формовочных смесей для получения прессованных композитов. Это позволяет не только повысить водостойкость стеновых изделий на основе предлагаемых модифицированных вяжущих, но и уменьшить их стоимость, а также освободить земли, отводимые под отвалы.

Ключевые слова: шлам химводоочистки теплоэлектростанций, гипсовые вяжущие вещества, однозамещенный фосфат аммония, метод прессования, прочность, водостойкость.

THE USE OF WATER PURIFICATION SLIME OF THERMOELECTRIC POWER STATION IN PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

A. V. Kaklyugin, V. V. Bobrova, M. V. Valov, V. S. Shcherbakova

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The article contains the known directions for the utilization of water purification slime of thermoelectric power station in the production of building materials and products. It is proposed to use this secondary resource as a tone co-disperses filler in the composition of a complex modifier for artificial pressed gypsum composites in order to increase their strength and water resistance. The complex modifier consisting of carbonate-containing filler and single-substituted ammonium phosphate is found to have a positive influence on the process of material structure organization and promote formation of shielding protective films from hard-to-dissolve calcium phosphate on the surface of elements of its crystallization structure. It is shown that it is possible to replace a significant amount of binders in the composition of molding mixtures to obtain compressed composites on secondary resources. This makes it possible not only to increase water resistance of wall products based on the proposed modified binders, but also to reduce their cost, as well as to free the land taken for dumps.

Keywords: slime of water purification of thermoelectric power station, low-temperature calcined gypsum binder, single-substituted ammonium phosphate, compaction pressing, strength, water resistance.

Введение. В настоящее время в производстве строительных материалов актуальны вопросы инновационного развития, внедрения энерго- и ресурсосберегающих, а также экологически безопасных технологий. Доля затрат на сырье в себестоимости строительных материалов составляет

25–50 %. Их производство требует миллионов тонн различного минерального сырья [1, 2]. Замена традиционного природного сырья промышленными отходами приносит значительный экономический эффект. Немаловажным фактором в современных условиях является также то, что при утилизации тонн отходов существенно сокращаются площади земель, отчуждаемых под отвалы, снижается уровень загрязнения воздуха и воды [3].

В Российской Федерации и за рубежом накоплен положительный опыт использования вторичного сырья в промышленности, в том числе при производстве строительных материалов и изделий. Однако, на наш взгляд, недостаточно изученными остаются вопросы экономической эффективности и перспектив применения в этих целях шламов химводоочистки (водоподготовки) теплоэлектростанций. Они образуются на ТЭЦ в результате умягчения природных вод гашеной известью и содой. Содержащиеся в воде гидрокарбонаты кальция и магния в процессе водоподготовки переходят в нерастворимый осадок. После осаждения и фильтрации десятки тонн осадка выбрасываются в отвалы. На долю тепловых электростанций в России приходится около 77 % вырабатываемой электроэнергии. Это значит, что объемов образующихся шламовых отходов достаточно для организации их промышленной переработки.

Относительно недавно стали известны технологии использования шлама химводоочистки ТЭЦ в качестве наполнителя в производстве полимерных и других композиционных материалов, адсорбента для очистки сточных вод и нефтепродуктов, минерального удобрения для регулирования кислотности почв и пр. [4]. Анализ литературы показывает возможность и целесообразность утилизации шлама при производстве различных видов строительных материалов и изделий. Предлагается использовать его в качестве основного сырья для производства:

- строительной извести и гипсосодержащих вяжущих веществ [5],
- карбонатсодержащего компонента в керамических массах для производства кирпича [6, 7],
- наполнителя при получении битумных паст и мастик [4],
- цементных растворов и мелкозернистых бетонов [8, 9].

Основная часть. В настоящей работе приведены результаты исследований, показывающие эффективность использования шлама химводоочистки ТЭЦ в качестве модифицирующего наполнителя при производстве стеновых и перегородочных изделий на основе гипсовых вяжущих веществ методом прессования. Гипсовые изделия по этому методу формируют из сырьевых смесей, представляющих собой слегка увлажненный пресс-порошок, на специальных станках под давлением от 5 до 40 Мпа [10, 11]. Расход воды затворения при этом лишь незначительно превышает ее необходимое количество для гидратации вяжущего вещества. Результаты исследований научной школы профессора А. В. Волженского показали, что в таких условиях формируется высокопрочная мелкокристаллическая структура искусственного материала. В отсутствие излишка жидкой фазы в системе исключается перекристаллизация высокодисперсных новообразований в более крупные кристаллы, обладающие пониженной связующей способностью [12]. Это позволяет максимально полно использовать возможности вяжущих веществ и получать на их основе высокопрочные прессованные композиты. Высокая прочность искусственного камневидного материала позволит заменить значительную часть вяжущего вещества в составе сырьевой смеси наполнителем из шлама химводоочистки ТЭЦ. Это, с одной стороны, обеспечит снижение себестоимости производства изделий без потери их функционального назначения, а с другой — предотвратит или минимизирует негативное воздействие техногенных отходов на окружающую среду.

Основными недостатками прессованных гипсовых изделий (кирпича, стеновых камней и высокопрочных облицовочных плит) являются их низкая водостойкость, ограничивающая область применения, а также повышенный расход вяжущего вещества на 1 м^3 готовой продукции. Низкая водостойкость затвердевшего дигидрата сульфата кальция обусловлена его значительной растворимостью (около 2 г на 1 л воды). При увлажнении ослабевают связи между его кристаллами, а водные пленки, адсорбирующиеся на внутренних поверхностях микротрещин и пор, «расклинивают» структуру материала [10]. С целью устранения указанных недостатков авторы представленной работы создали комплексный модификатор гипсового вяжущего вещества и структуры получаемых прессованных композитов. Он состоит из карбонатсодержащего шлама химводоочистки ТЭЦ и однозамещенной соли ортофосфорной кислоты.

В экспериментальных исследованиях применяли низкообжиговое гипсовое вяжущее вещество Г-5 Б II по ГОСТ 125–2018. В качестве тонкодисперсного наполнителя в гипсовых смесях использовали шлам химводоочистки ТЭЦ-2 г. Ростова-на-Дону. Высушенный шлам представляет собой порошок желтоватого цвета с удельной поверхностью $780 \text{ м}^2/\text{кг}$. Согласно данным химического, дериватографического и ряда других анализов, он на 75 % состоит из карбоната кальция. Роль химической модифицирующей добавки выполнял однозамещенный фосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Эта соль образуется при нейтрализации ортофосфорной кислоты аммиаком и широко применяется в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения. В водных растворах однозамещенный фосфат аммония образует кислую среду с $\text{pH} = 3,8$. Это обусловлено тем, что наряду с гидролизом соли в растворе происходит диссоциация дигидрофосфат иона H_2PO_4^- , которая преобладает над процессом гидролиза.

Для оценки влияния применяемых добавок на свойства искусственного прессованного материала приготавливали композиционные вяжущие, в которых до 60 % гипсового вяжущего заменяли шламом химводоочистки ТЭЦ. Смесью сухих компонентов в процессе перемешивания затворяли водным раствором однозамещенного фосфата аммония. При этом расход безводной химической добавки изменяли от 0 до 3 % массы вяжущего и шлама, а водотвердое отношение — от 0,17 до 0,20.

Исследуемые сырьевые смеси готовили на лабораторной бегунковой растворомешалке. Продолжительность перемешивания увлажненной формовочной смеси устанавливали опытным путем и варьировали в пределах от 2 до 20 мин [13].

Физико-механические характеристики получаемого материала определяли по стандартным и общепринятым методикам на образцах — цилиндрах высотой и диаметром 50,5 мм, изготавливаемых прессованием под давлением от 20 до 60 МПа в специальных пресс-формах. Контрольные образцы твердели в воздушно-сухих условиях в течение 3 суток. Перед испытанием образцы высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$. После этого половину образцов каждой серии погружали в воду на 48 часов. Высушенные и водонасыщенные образцы испытывали на предел прочности при сжатии. По полученным результатам определяли коэффициент размягчения материала как отношение его прочности на сжатие в водонасыщенном и сухом состоянии.

Химический, минералогический и фазовый составы сырьевых компонентов для получения прессованных композитов, а также продуктов их твердения исследовали методами физико-химического анализа.

Результаты исследований показывают, что комплексная модификация гипсового вяжущего карбонатсодержащим шламом химводоочистки теплоэлектростанций и однозамещенным фосфатом аммония положительно влияет на структуру, прочность и водостойкость затвердевшего прес-

сованного материала. Обусловлено это прежде всего химическим взаимодействием однозамещенного фосфата аммония с сульфатом кальция вяжущего и карбонатом кальция наполнителя. В результате на поверхности частиц гидратных новообразований и зерен наполнителя формируются экранирующие фазовые пленки из труднорастворимого дигидрата дикальцийфосфата $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (брушита). Это соединение является изоморфным с двухводным гипсом, обладает по сравнению с ним в 10 раз меньшей растворимостью и изменяет характер кристаллизационной структуры прессованного материала. Пленки из труднорастворимого брушита на элементах кристаллизационной структуры материала дополнительно ее цементируют, а значит, способствуют повышению ее прочности и водостойкости [13, 14]. Следует также отметить, что образование этих пленок на поверхности зерен гипсового вяжущего в начальный период его твердения значительно замедляет гидратацию, что является положительным технологическим фактором при формировании изделий из смесей с низкими водогипсовыми отношениями. Образование новой фазы материала — дигидрата дикальцийфосфата доказано методами рентгенофазового и дериватографического анализов, а также инфракрасной спектроскопии.

С другой стороны, введение в формовочные смеси с малым водосодержанием карбонатсодержащего наполнителя позволяет направленно воздействовать на организацию структуры прессованных композитов. Гидратация модифицированного гипсового вяжущего в этом случае происходит не только за счет свободной несвязанной воды затворения, но по мере ее расходования и за счет воды, адсорбированной зернами наполнителя. Гидратные новообразования, размещаясь в дефектах структуры материала, способствуют повышению его прочности и водостойкости. Исследования, проведенные с привлечением методов физико-химического анализа, показали, что в структуре материала уменьшается общая пористость и увеличивается количество закрытых пор, что также положительно сказывается на его водостойкости [15].

На основании результатов испытаний контрольных образцов установлено, что водостойкость затвердевших модифицированных гипсовых вяжущих веществ, оцениваемая по величине коэффициента размягчения, зависит от вида и количества вводимых добавок, водотвердого отношения и величины прессующего давления. Прессованные изделия с повышенной водостойкостью (коэффициент размягчения более 0,6) могут быть получены при содержании в составе формовочных смесей от 20 до 60 % шлама химводоочистки совместно с 2 % однозамещенного фосфата аммония. При этом получение материала с равной водостойкостью может быть достигнуто за счет изменения содержания шлама в его составе или за счет регулирования давления прессования. Так, материал с одинаковой степенью водостойкости в нашем случае был получен при содержании шлама 20 % и давлении уплотнения 30 МПа, а также при содержании шлама 40 % и давлении 40 МПа. Наиболее высокими физико-механическими показателями (прочность на сжатие 45–65 МПа, коэффициент размягчения 0,65–0,70) обладают образцы, изготовленные из смесей, содержащих 60–80 % гипсового вяжущего, 20–40 % карбонатсодержащего наполнителя и 2 % химической добавки. Использование значительного количества карбонатсодержащего шлама химводоочистки ТЭЦ в составе формовочных смесей для получения прессованных гипсовых изделий позволяет отнести предлагаемый способ их производства к наилучшим доступным технологиям [16].

Заключение. Для получения прессованных композитов возможно и целесообразно заменять значительное количество гипсовых вяжущих веществ в составе формовочных смесей карбонатсодержащим шламом химводоочистки ТЭЦ. Это позволяет не только улучшить экологическую обстановку в районе расположения ТЭЦ и освободить отводимые под отвалы земли, но и обеспечить повышение водостойкости гипсовых изделий, а также снизить их стоимость.

Установлено, что повышение водостойкости прессованных композитов на основе низкообжиговых гипсовых вяжущих веществ достигается за счет их комплексной модификации добавками тонкодисперсного карбоната кальция и однозамещенного фосфата аммония. Модификаторы положительно влияют на процесс организации структуры материала и способствуют образованию на поверхности элементов его кристаллизационной структуры экранирующих защитных пленок из труднорастворимого фосфата кальция.

Разработаны составы формовочных смесей на основе модифицированных гипсовых вяжущих веществ. Их рекомендуется применять в производстве прессованных строительных изделий, предназначенных для использования в ограждающих конструкциях зданий, а также в сухих и влажных помещениях.

Библиографический список

1. Трищенко, И. В. Об оценке эффективности инвестиций в инновационные направления развития промышленности строительных материалов / И. В. Трищенко, А. В. Каклюгин // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. — 2018. — Т. 8, № 2 (8). — С. 73–83. DOI: 10.21285/2227–2917–2018–2–73–83.1.
2. Алехин, Ю. А. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов / Ю. А. Алехин, А. Н. Люсов. — Москва : Стройиздат, 1988. — 344 с.
3. Kaklyugin, AV., Trishchenko, IV., Kozlov, AV., Kastornykh, LI. Using apparatus with vortex layer of ferromagnetic particles for production of unburnt synthanite / A. V. Kaklyugin, I. V. Trishchenko, A. V. Kozlov, L. I. Kastornykh // MATEC Web of Conferences. XXVII R-S-P Seminar 2018, Theoretical Foundation of Civil Engineering : — 2018. — Vol. 196.
4. Николаева, Л. А. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС / Л. А. Николаева, Е. Н. Бородай. — Казань : КГЭУ. — 2012. — 110 с.
5. Способ получения вяжущего : патент 2200714 Рос. Федерация : МПК C04B 11/26 / C01F 11/46 / В. П. Сучков, Э. В. Киушкин; — № 2001111124/03 ; заявл. 23.04.2001; опубл. 20.03.2003, Бюл. № 3. — 5 с.
6. Физико-химические процессы, протекающие при обжиге керамического кирпича с использованием золы ТЭС и карбонатного шлама / В. В. Шевандо, М. П. Шевандо, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Башкирский химический журнал. — 2006. — Т. 13, № 5 (13). — С. 23–29.
7. Изготовление керамического кирпича с использованием промышленных отходов / А. П. Платонов, А. В. Гречаников, А. С. Ковчур, П. И. Манак // Вестник Витебского государственного технологического университета. — 2015. — Т. 28, № 1 (28). — С. 128–134.
8. Катульская, А. С. Эксплуатационные свойства кладочных цементно-известковых растворов с заполнителем из шлама известкования / А. С. Катульская, Ю. В. Вишнякова, Л. М. Парфенова // Вестник Полоцкого государственного университета. — 2017. — № 8. — С. 67–71. — (Серия F: Строительство. Прикладные науки).
9. Коренькова, С. Ф. Нанодисперсное техногенное сырье для получения многокомпонентных сырьевых смесей / С. Ф. Коренькова, А. М. Гурьянов, Ю. В. Сидоренко // Сухие строительные смеси. — 2018. — № 5. — С. 22–24.
10. Строительные материалы : учебно-справочное пособие / Г. А. Айрапетов, А. Л. Жолобов, О. К. Безродный [и др.] ; под ред. Г. А. Айрапетова, Г. В. Несветаева. — Ростов-на-Дону : Феникс, 2004. — 608 с.

11. Каклюгин, А. В. Материалы для жилищного, промышленного и дорожного строительства / А. В. Каклюгин, И. В. Трищенко. — Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. — 260 с.
12. Волженский, А. В. Зависимость прочности вяжущих от их концентрации в твердеющей смеси с водой / А. В. Волженский // Строительные материалы. — 1979. — № 7. — С. 22–23.
13. Сырьевая смесь для изготовления гипсовых изделий и способ ее приготовления : патент 2078745 Рос. Федерация : МПК С 04 В 28/14/С 04 В 111:20 / А. В. Каклюгин, А. Н. Юндин. — № 94027027/03 ; заявл. 18.07.1994 ; опубл. 10.05.1997, Бюл. № 6. — 6 с.
14. Юндин, А. Н. Увеличение прочности и водостойкости прессованного строительного гипса / А. Н. Юндин, А. В. Каклюгин, Р. Г. Акопджанов // Эффективные технологии и материалы для стеновых и ограждающих конструкций : мат-лы междунар. науч.-практ. конф. — Ростов-на-Дону : Изд-во Рост. гос. академии строительства, 1994. — С. 87–92.
15. Зависимость водостойкости прессованных материалов на основе воздушных вяжущих веществ от величины открытой пористости / А. В. Каклюгин, Н. С. Ступень, Л. И. Касторных, В. В. Коваленко // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. — 2020; — Т. 10, № 1. — С. 68–75. DOI: 10.21285/2227–2917–2020–1–68–75.
16. Каклюгин, А. В. Наилучшие доступные технологии в производстве строительных материалов и изделий / А. В. Каклюгин, И. В. Трищенко // Строительство и архитектура — 2017. Инженерно-строительный факультет : мат-лы науч.-практ. конф. — Ростов-на-Дону : ДГТУ, 2017. — С. 185–191.

Об авторах:

Каклюгин Александр Викторович, доцент кафедры «Строительные материалы» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат технических наук, доцент, kaklugin@gmail.com

Боброва Вера Владимировна, студент Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), venama@mail.ru

Валов Максим Павлович, студент Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), valov.maxim@list.ru

Щербакова Владислава Сергеевна, студент Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), vladislava0707@mail.ru

Authors:

Kaklugin, Aleksander V., Associate Professor, Department of « Building materials», Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), kaklugin@gmail.com

Bobrova, Vera V., Student, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), venama@mail.ru

Valov, Maksim P., Student, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), valov.maxim@list.ru

Scherbakova, Vladislava S., Student, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), vladislava0707@mail.ru