

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 691. 5. 535

ПРИМЕНЕНИЕ ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

А.С. КАТУЛЬСКАЯ

(Представлено: канд. техн. наук. Ю.В. ВИШНЯКОВА)

Рассматривается возможность использования шлама водоподготовки как вторичного сырья в производстве минеральных вяжущих веществ.

В настоящее время вопросам утилизации твёрдых промышленных отходов уделяется особое внимание, так как данное направление является одним из ключевых элементов ресурсосбережения. Накопление значительных масс твёрдых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено существующим уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования.

Успешное решение вопросов утилизации приводит к тому, что взамен понятия «отходы производства» возникает более целесообразное понятие – «вторичное сырьё», имеющее отношение не только к основному производству, но и к системам регенерации, рекуперации и очистке промышленных выбросов [1]. Вопрос утилизации отходов ТЭЦ, образующихся после водоподготовки, остро стоит вопрос об использовании их в качестве вторичного сырья в одной из самых материалоёмких отраслей промышленности – строительстве.

Отличием шламов от высокодисперсных твёрдых отходов является присутствие воды в химически и физически связанном состоянии, а также свободной. Химически связанная вода находится в составе кристаллогидратных соединений, а физическая – в виде абсорбционно-связанных оболочек на поверхности микродисперсных кристаллических и аморфных частиц.

Многочисленные технологические опыты показали, что основное назначение шламов в составе цементных композиций – это положительное влияние на реологические свойства и седиментацию твёрдых частиц на стадии переработки сырьевых смесей при изготовлении кладочных растворов.

Действие шламов на процессы структурообразования цементных композиций на различных стадиях отличается сложностью, однако можно с уверенностью предположить, что адсорбционно-связанная вода – положительный фактор образования минерального цементно-шламового клея и увеличения адгезионной прочности между вяжущим и заполнителем [2].

Наиболее перспективными с точки зрения применения в цементных и сложных строительных растворах являются карбонатные шламы химводоочистки предприятий энергетики. Карбонатные шламы используются с целью регулирования процессов схватывания и твердения [3]. Кроме того, при использовании шламов совместно с ускорителями твердения достигается не только высокая экономия вяжущего, но и значительное снижение тепловой энергии в процессе термообработки изделий.

Авторы работы [4] предлагают использовать шлам водоподготовки в качестве наполнителя вяжущего в присутствии химической добавки суперпластификатора Melflux 1641F. Использование шлама позволяет снизить водопотребность гипсового вяжущего и замедлить сроки схватывания гипсового теста, а также повысить прочность и водостойкость гипсового камня. Оптимальным количеством добавки отходов является 14,5% от массы гипсового вяжущего.

Для применения шлама химводоочистки в цементных системах необходима его предварительная обработка, т.е. сушка и помол. Использование шлама в малых дозировках эффективно для модифицирования цементного камня. Однако превышение дозировки наполнителя приводит к снижению прочности цементного камня, что связано с увеличением водопотребности смеси [5].

С целью модификации физико-технических свойств гипсовых вяжущих проведено дополнительное изучение возможности утилизации шлама предочистки [6] как наполнителя вяжущего в присутствии химической добавки – суперпластификатора С-3. Последний представляет собой натриевые соли комплексного продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида.

Результаты качественного фазового анализа сухого шлама химводоочистки свидетельствуют о том, что материал представлен основной кристаллической фазой CaCO_3 [7]. Большое количество карбоната кальция в шламе водоподготовки ещё раз подтверждает возможность его использования при произ-

водстве гипсовых вяжущих веществ, при этом можно использовать раствор серной кислоты, являющийся отходом некоторых химических производств.

Физико-механические исследования [8] показали, что отходы водоочистки цеха ВВС ЗАО «Северодонецкое объединение Азот» могут быть использованы в качестве исходного кальцийсодержащего компонента при производстве глиноземистого цемента. Установлено, что полученные цементы относятся к гидравлическим вяжущим материалам с водоцементным отношением 0,26 – 0,35; являются быстротвердеющими, высокопрочными материалами. Пониженную прочность цемента состава, содержащегося 60 масс.% шлама, можно объяснить хорошей закристаллизованностью полученных фаз, строение которых приблизилось к идеальному.

Рентгенофазовыми исследованиями [9] установлено, что ускоряющее действие нейтрализованного гипсосодержащего шлама на цементные системы на раннем этапе твердения связано с активацией образования гидросульфатоалюминатов кальция моно- и трёхсульфатной формы. Оптимальным количеством шлама в цементно-песчаных растворах является 5 – 10% от массы вяжущего. В этом случае обеспечивается стабильное повышение прочности на 10 – 15%. При больших дозировках отмечается снижение прочности, связанное с образованием экранирующих слоёв кристаллов Aft-фазы на частицах вяжущего и замедлением гидратации. Замедляющее действие шлама при повышенных дозировках (более 20% от массы вяжущего) снижается при уменьшении цементно-песчаного отношения.

Изучение надатомной структуры шламов различного минерального химико-минералогического состава [10] установило, что средний радиус рассеивающих структур в шламах составляет от 40 до 50 нм. Полученные результаты позволяют отнести эти отходы производства к нанодисперсным материалам техногенного происхождения. Фрактальная размерность карбонатного шлама, рассчитанная с помощью компьютерной программы, составляет порядка 1,9 – 2,0, что значительно выше, чем у цементных частиц. Это ещё раз подтверждает, что одним наноразмерных наполнителей вяжущих можно считать карбонатные шламы, которые активно участвуют в формировании структуры и свойств контактной зоны при изготовлении кладочных растворов.

Вместе с тем, в отношении механизмов действия шламов водоподготовки многое остаётся неизвестным, и чем совершеннее и точнее становятся методы исследований, тем более сложными представляются нам процессы химической активации накопленных цементных систем. Во многих исследованиях, касающихся механизмов гидратации и твердения цементных систем, наполненных тонкодисперсным кальцитом отличается значительное повышение прочности водо- и коррозионной стойкости материалов. Однако механизмы карбонатной активации гидратации, протекающие на молекулярном уровне, исследованы недостаточно.

В результате можно сделать следующие **выводы**:

- 1) применение шлама в производстве минеральных вяжущих веществ помогает решению актуальной эколого-экономической задачи по утилизации скопившихся в шламонакопителях и на полигонах отходов установок водоподготовки;
- 2) шлам водоподготовки положительно влияет не только на реологические свойства растворов смесей, но также оказывает положительное воздействие на адгезионную прочность между наполнителем и вяжущим;
- 3) оптимальным количеством шлама в цементно-песчаных растворах является 5 – 10% от массы вяжущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исхакова, Р.Я. Очистка сточных вод предприятий химической промышленности карбонатным шламом (на примере ОАО «Казанский завод синтетического каучука») / Р.Я. Исхакова. – Казань : КГЭУ, 2014. – 138 с.
2. Якушин, И.В. Минеральные реомодификаторы цементных композиций / И.В. Якушин // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2006. – № 26. – С. 344–350.
3. Николаева, Л.А. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС / Л.А. Николаева, Е.Н. Бородай. – Казань : КГЭУ, 2012. – 110 с.
4. Валеев, Р.Ш. Способ применения шламовых отходов водоподготовки в строительных материалах с использованием суперпластификатора MELFLUX 1641F / Р.Ш. Валеев, И.Г. Шайхiev // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 10. – С. 111–113.
5. Влияние шлама химической водоочистки в комплексе с суперпластификатором на физико-механические свойства цементного камня / В.И. Авксентьев [и др.] // Известия КГАСУ. – 2014. – № 4. – С. 249–254.

6. Валеев, Р.Ш. Рекуперативная технология утилизации шламовых отходов водоподготовки в строительных материалах с использованием пластификатора С – 3 / Р.Ш. Валеев, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 11. – С. 41–45.
7. Рециклинг шламов химической водоподготовки / Т.И. Красненко [и др.] // Уральская горная школа – регионам : Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 8–9 апрель, 2013. – С. 490–491.
8. Ворожбян, Р.М. К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Вестник нац. техн. ун-та "ХПИ" : сб. науч. тр. Темат. вып. : Химия, химическая технология и экология. – Харьков : НТУ "ХПИ". – 2011. – № 27. – С. 164–173.
9. Тарасеева, Н.И. Структурообразование и твердение цементных материалов, модифицированных солевыми и шламовыми отходами предприятий энергетики : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05 / Н.И. Тарасеева ; Пензенский гос. университет арх. и строительства. – Пенза, 2005. – 24 с.
10. Коренькова, С.Ф. Нанодисперсный наполнитель цементных композиций / С.Ф. Коренькова // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – № 4. – С. 71–75.