

*Безопасный и комфортный город. VI МНПК.2023. С. 407 – 413.*

*Safe and comfortable city. VI ISPC. 2023. P. 407 – 413.*

Научная статья

УДК 691.4

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОСАДКИ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ КАК ДОБАВКА К СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Александр Викторович Гречаников<sup>1</sup>✉, Андрей Сергеевич Ковчур<sup>2</sup>,  
Павел Иванович Манак<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Витебский государственный технологический университет, г. Витебск, Беларусь

<sup>3</sup> ОАО «Обольский керамический завод», Витебская область, г.п. Оболь, Беларусь

<sup>1</sup> grec\_alex@rambler.ru✉

<sup>2</sup> askovch@tut.by

<sup>3</sup> obol@tut.by

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследований осадков химической водоподготовки теплоэлектроцентралей (ТЭЦ), их использование в качестве добавки при изготовлении тротуарной плитки. Разработана технология использования таких отходов для производства строительных материалов общего назначения на основе бетонных смесей. Установлено, что тротуарная плитка, изготовленная с добавкой неорганических осадков химической водоподготовки ТЭЦ, соответствует требованиям СТБ 1071-2007.

**Ключевые слова:** отходы, осадки химической водоподготовки, теплоэлектроцентрали, фазовый состав, рентгенофазовый анализ тротуарная плитка

Original article

## INORGANIC SLUDGE FROM CHEMICAL WATER TREATMENT OF COMBINED HEAT AND POWER PLANTS AS AN ADDITIVE TO GENERAL CONSTRUCTION MATERIALS

Aliaksandr V. Hrachanikau<sup>1</sup>✉, Andrei S. Kauchur<sup>2</sup>, Pavel I. Manak<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus

<sup>3</sup> JSC «Obolsky ceramic plant», Vitebsk region, Obol, Belarus

<sup>1</sup> grec\_alex@rambler.ru✉

<sup>2</sup> askovch@tut.by

<sup>3</sup> obol@tut.by

**Abstract.** The paper presents the results of studies of sludge of chemical water treatment of combined heat and power plants (CHPP), their use as an additive in the manufacture of paving slabs. The technology of using such waste for the production of general purpose building materials on the basis of concrete mixtures is developed. It has been established that paving tiles made with the addition of inorganic sludge of chemical water treatment of CHPP meet the requirements of STB 1071-2007.

**Keywords:** waste, chemical water treatment sludge, thermal power plants, phase composition, X-ray phase analysis paving tiles

© Гречаников А.В., Ковчур А.С., Манак П.И., 2023

**Введение.** В настоящее время в мире наблюдается переход многих стран к «Циклической» экономике (экономике «Замкнутого цикла», «Циркулярной экономике»). Одним из принципов этого перехода является рациональное использование природных ресурсов и максимальное вовлечение в оборот вторичных материальных ресурсов. Это предполагает разработку эффективных безотходных технологий, направленных на комплексное использование исходного природного сырья, а также применение техногенных продуктов различных отраслей народного хозяйства, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, обусловленного хранилищами отходов [1]. Резерв ресурсосбережения в строительстве – это широкое использование вторичных материальных ресурсов таких, как техногенные продукты химической водоподготовки (ХВО) теплоэлектростанций.

Ежегодно на станциях обезжелезивания и ТЭЦ образуются тысячи тонн отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния, алюминия и являются ценным химическим сырьём. Образующиеся отходы вывозятся для складирования на специально отведённые полигоны или площадки и практически не утилизируются, в результате чего теряются ценные химические компоненты и происходит загрязнение окружающей среды, а организация и эксплуатация полигонов требуют значительных затрат. В работе [2,3] отмечается, что способы хранения шламовых отходов, практикуемые в настоящее время, имеют ряд недостатков. Шламовые отходы захороняются в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод, испарений и пылевых выбросов. Несмотря на то, что в шламах не содержится высокотоксичных веществ, как, например, в глинозёмсодержащих, остаются проблемы с их складированием. При этом происходит отчуждение больших площадей, сельскохозяйственных угодий, создаётся угроза их засоления, повышения минерализации подземных вод прилегающих территорий и ухудшения гидрохимического режима близлежащих водоёмов. Отходы хранятся в отстойниках и весной частично опять попадают в реку. Учитывая, что на долю тепловых электростанций в Беларуси приходится основная часть вырабатываемой энергии, масштабы образующихся шламовых отходов являются значительными для организации их промышленной переработки. Проведенные предварительные исследования показали, что одним из направлений переработки таких осадков является их использование в качестве добавок при получении продукции общестроительного назначения, таких как тротуарная плитка, бордюрный камень и т.п.

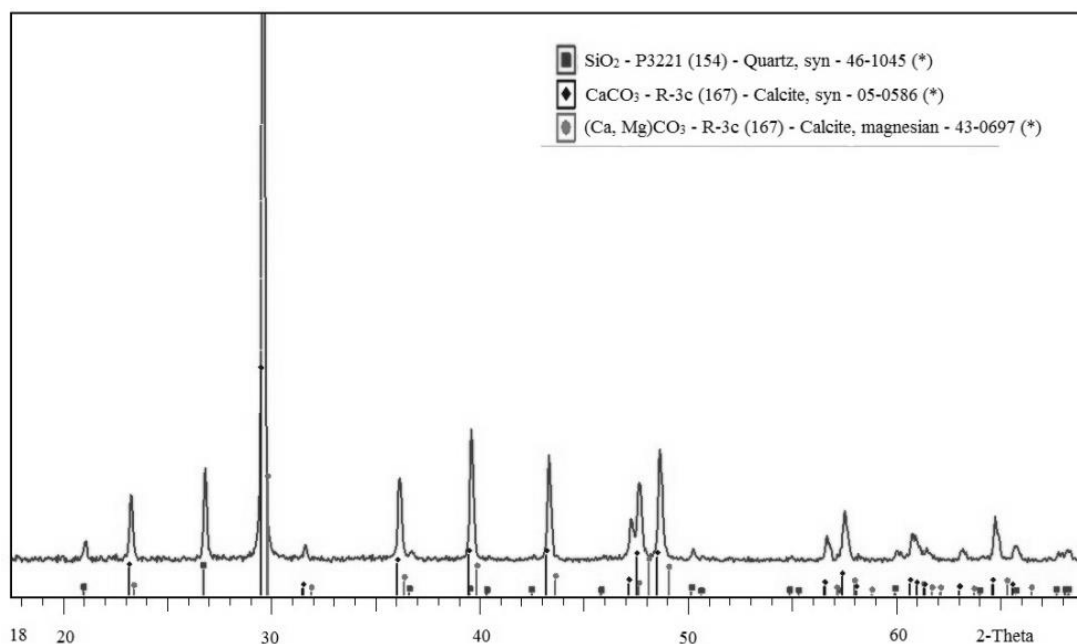
Во многих случаях химводоподготовка на теплоэлектростанциях (ТЭЦ) осуществляется с использованием коагулянта и осадителя, в качестве которых применяются доступные компоненты, такие как железный купорос  $\text{FeSO}_4$  и гашеная известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [4]. Авторы статьи изучали возможность использования неорганических осадков химической водоподготовки (осадки химводоподготовки – код 8410500) с ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» (г. Витебск) в качестве добавки при изготовлении тротуарной плитки, а также получения строительного пигмента.

Цель представленной работы – разработка технологии изготовления тротуарной плитки с добавкой техногенных продуктов химической водоподготовки (ХВО) ТЭЦ «Южная».

**Материалы и методы исследования.** В настоящей работе для исследования техногенных продуктов, образующихся при химической водоподготовке на ТЭЦ, выбраны осадки, образующиеся на ТЭЦ «Южная» Витебского металлургического завода, которые в естественном виде представляют собой влажную массу тёмно-коричневого цвета. Содержание влаги в таких осадках зависит и от места накопления отходов и от времени года. В среднем содержание влаги в них варьируется от 5 до 40 %. По результатам химического анализа установлен состав прокалённых неорганических отходов [4,5]:  $\text{Fe}^{3+}$  – 24–35 %,  $\text{Ca}^{2+}$  – 32–34 %,  $\text{Mg}^{2+}$  – 12–14 %,  $\text{SiO}_2$  – 32–17 %. Исследование содержания микроэлементов (тяжёлых металлов) выполнялось с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS-2 [6, 7]. Содержание микроэлементов (ртути, вольфрама, стронция, германия, кадмия и др.) в шламе соответствует требованиям санитарных норм, и сырьё может быть рекомендовано к использованию для получения строительных изделий общего назначения [4].

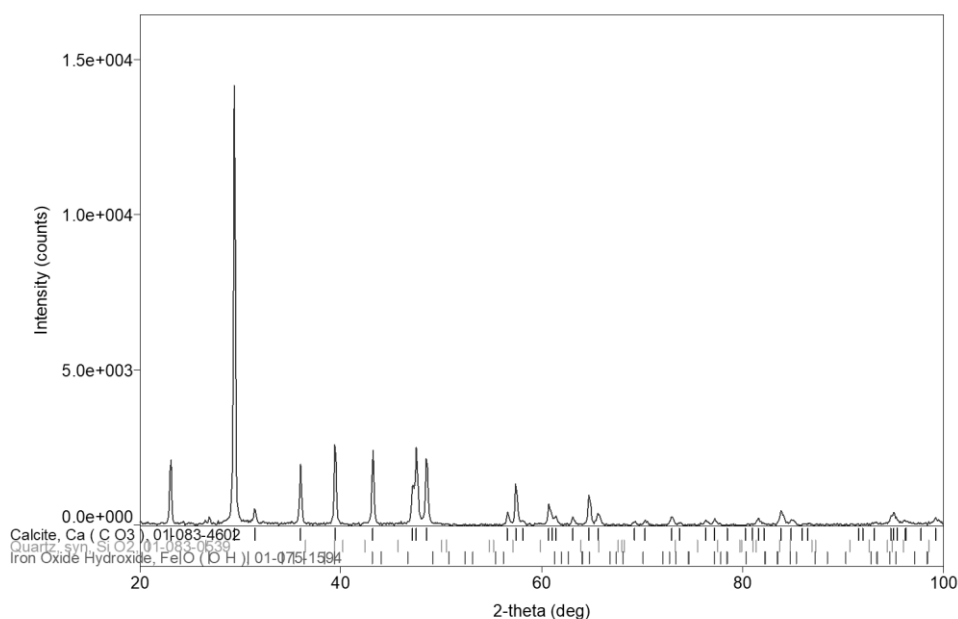
Фазовый состав определяли рентгеновским методом на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки  $\text{CuK}_\alpha$  и конфигурации съемки Брэгга – Брентано  $\Theta$ – $2\Theta$ . Порошки исследуемых образцов осадков химводоподготовки (пробы брались в летний период) прессовались в плоские кюветы. Сканирование проводили при температуре  $20^\circ\text{C}$  и в интервале углов  $2\Theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$  и временем интегрирования рентгеновских квантов в каждой точке 3 с. Фазовый анализ выполняли с применением производственного обеспечения (ПО) EVA и базы рентгенографических стандартов ICDD PDF-2, рентгеноструктурный анализ – с применением ПО TOPAS (Bruker) по методике, основанной на аппроксимации профиля линий расчетной и экспериментальной дифрактограммы с помощью метода наименьших квадратов. Уточнение параметров осуществляли для многофазных систем по всему профилю дифрактограммы с учетом наложения пиков, фона и разделения вкладов микроструктурных параметров [1]. Изучение структурного состава вещества проводили с использованием метода инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 (США). Сканирования производили с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  в диапазоне волновых чисел от  $4000$  до  $400\text{ см}^{-1}$  [4].

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что состав техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная» представлен следующими основными фазами: кварц  $\text{SiO}_2$  и кальцит  $\text{CaCO}_3$  в количественном соотношении 16 мас. % и 84 мас. % соответственно. Также возможно присутствие незначительного количества фаз доломита  $(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$  (рисунок 1) [6,9].



**Рисунок 1 – Дифрактограмма исходного образца техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная» (лето)**

Для подтверждения достоверности полученных результатов фазового состава было проведено дополнительное исследование техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная» на рентгеновском дифрактометре UltimaIV фирмы Rigaku. Образцы отходов брали в зимний период. Определение влажности проводили методом выпаривания влаги в сушильном шкафу при  $t = 105^\circ\text{C}$  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  $\text{SiO}_2$  – 2 мас. %;  $\text{FeO}(\text{OH})$  – 16 мас. %;  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  – 82 мас. % (рисунок 2) [6,9].



**Рисунок 2 – Дифрактограмма исходного образца техногенных продуктов  
ХВО ТЭЦ «Южная» (зима)**

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

Портландцемент ПЦ-500 (Д0) 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. 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 ( $\text{SiO}_2$ ) — не менее 98 %; содержание глинистых и илистых примесей – не более 2,0 %. Вода должна соответствовать требованиям СТБ 1114. Минеральные добавки должны соответствовать СТБ 1112-98 «Добавки для бетонов. Общие технические требования». Пигмент (для производства цветной тротуарной плитки)\* – неорганические отходы ТЭЦ (высушенные и предварительно подготовленные) со степенью дисперсности не более 120 мкм. Тонкость помола отходов должна характеризоваться прохождением через сито 008 в количестве не менее 85 % от массы отходов.

\* Неорганические железосодержащие отходы измельченные в шаровой мельнице до степени дисперсности 100 мкм по качественным показателям соответствуют строительному пигменту типа «охра». Разработан температурно-временной режим обработки отходов, в результате которого происходит их дегидратация, что приводит к изменению химического, фазового и дисперсного состава получаемого вещества и получения строительного пигмента типа «сурик». Установлено, что при изменении времени и температуры процесса термической обработки отходов из них можно получить оксид со структурой  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , который позволяет получить различную гамму темно-коричневых пигментов [6, 8].

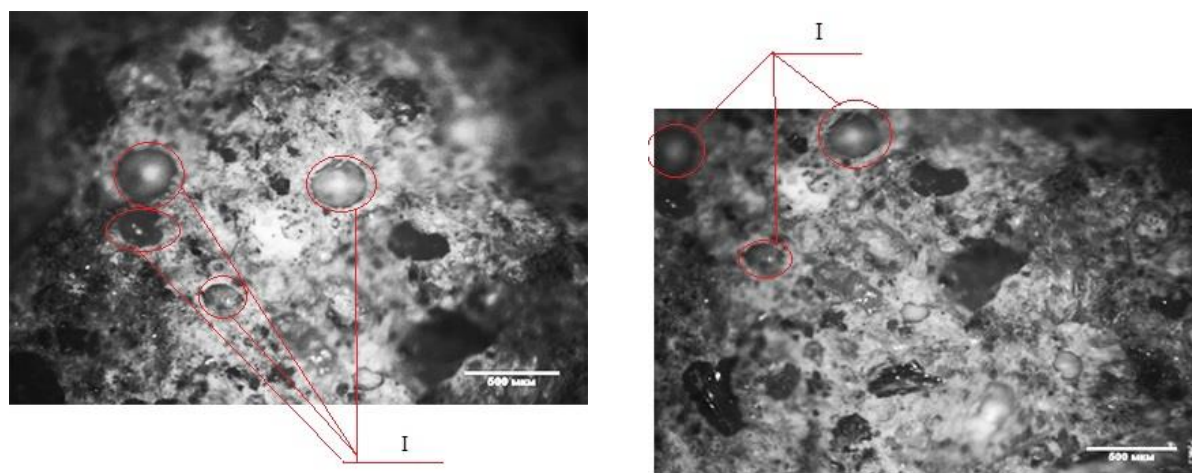
**Результаты.** В рамках задания «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии 8.22» государственной программы научных исследований Витебский государственный технологический университет совместно с ОАО «Обольский керамический завод» выполнялся проект «Инновационная, ресурсосберегающая технология изготовления тротуарной плитки с использованием промышленных отходов». По результатам работы кафедрой

экологии и химических технологий совместно с техотделом ОАО «Обольский керамический завод» разработана технология изготовления серой тротуарной плитки и изготовлена партия тротуарной плитки с добавкой техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ «Южная» Витебского телезавода [6,10]. В рамках разработанной технологии для изготовления тротуарной плитки использовался метод вибролитья. Состав смеси по технологической карте (в частях): цемент – 1 часть; песок – 1,8; щебень – 2,6; осадки химической водоподготовки ТЭЦ от 5 до 15 % по массе. Загрузку исходных материалов в рабочий смеситель производили в следующей последовательности: песок, цемент, вода с добавкой осадков химической водоподготовки ТЭЦ. Продолжительность перемешивания смесей и тепловой режим обработки проводился в соответствии с технологической картой, разработанной техотделом ОАО «Обольский керамический завод». Тепловлажностная обработка плиток проводилась с соблюдением мягкого режима твердения. Для достижения бетоном нормируемой прочности плитки выдерживались 28 суток. Внешний вид, качество поверхностей плитки и значения фактических отклонений геометрических параметров плитки соответствуют требованиям СТБ 1071-2007 [6,10,11]. Для исследования физико-механических свойств серой тротуарной плитки были подготовлены серии образцов плитки с различным процентом вложения отходов (5 %, 10%, 15%). Затем полученные образцы плитки подвергались испытаниям в производственной лаборатории ОАО «Обольский керамический завод». В таблице 1 приведены результаты испытаний образцов серой тротуарной плитки.

Таблица 1 – Результаты испытаний образцов серой тротуарной плитки

Наименование показателя. Единицы измерения	Нормированное значение показателя (СТБ 1071)	Среднее значение показателей для образцов		
		Содержание отходов (масс. %)		
		5	10	15
1. Марка бетона по морозостойкости	F250	F250		
2. Класс бетона по прочности на сжатие, МПа	не менее 22,5	27,5	24,3	17,7
3. Водопоглощение, %	не более 6	1,2	2,1	2,7

В результате испытаний физико-механическим свойствам установлено, что серая тротуарная плитка, изготовленная с добавкой техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ соответствует требованиям СТБ 1071-2007 «Плиты бетонные и железобетонные для тротуаров дорог» [4,10]. С помощью оптического микроскопа «Микромед С-11» было проведено исследования микроструктуры образцов плитки (рисунок 3а, б).



а – без добавок осадков химической водоподготовки ТЭЦ

б – с добавкой осадков химической водоподготовки ТЭЦ (10 %)

Рисунок 3 – Микроструктура образца плитки

Быстрое твердение трехкальциевого алюмината вызывает раннее структурообразование в цементном тесте, что препятствует хорошему перемешиванию компонентов, образуются воздушные поры (области I на рисунке 3а). Введение добавок осадков химической водоподготовки ТЭЦ (от 5 до 10 %) уменьшает относительное количество трехкальциевого алюмината, замедляет процесс структурообразования, уменьшает пористость смеси (области I на рисунке 3б). 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 процента водопоглощения. Исследования процента вложения неорганических осадков химической водоподготовки ТЭЦ в составе смеси позволили установить, что оптимальный процент добавки осадков составляет от 5 до 10 % (масс.) [1,6,10]

**Заключение.** Представленные результаты работы имеют практическое значение. Технологии комплексной утилизации неорганических железосодержащих осадков химической водоподготовки ТЭЦ представлены в монографии «Комплексное использование неорганических отходов водонасосных станций и теплоэлектроцентралей». В соответствии с разработанными технологическими регламентами на ОАО «Обольский керамический завод» изготовлены экспериментальные и опытные партии серой и цветной тротуарной плитки. Разработанные технологии изготовления тротуарной плитки с использованием неорганических железосодержащих осадков химической водоподготовки ТЭЦ позволят расширить ассортимент продукции общестроительного назначения, отвечают насущным вопросам использования различных видов техногенных продуктов в качестве вторичного сырья, а также улучшить экологическую ситуацию на территории ТЭЦ.

#### *Список источников*

1. Ковчур А.С., Манак П.И., Ковчур С.Г., Потоцкий В.Н., Сергеев В.Ю. Строительные материалы общего назначения с добавкой техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2019. № 1(36). С. 147-156. DOI:10.24411/2079-7958-2019-13616
2. Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 25.00.36 / Э.В. Киушкин. Нижний Новгород, 2002. 21 с.
3. Дорожные строительные и лакокрасочные материалы: монография / А.П. Платонов [и др.]. Витебск, 2012. 100 с.
4. Ковчур А.С., Шелег В.К., Жорник В.И., Ковалева С.А. Модифицирование керамического кирпича добавками неорганических техногенных продуктов водоподготовки ТЭЦ // Наука и техника, 2020, Т.19, № 3, С. 204-214.
5. Исследование влияния отходов промышленности на свойства стеновой керамики / Т.Л. Лазарева [и др.] // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по материалам LV Междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск, 2016. Т.50. № 2. С. 135-140.
6. Комплексное использование неорганических отходов водонасосных станций и теплоэлектроцентралей : монография / А.С. Ковчур [и др.]. Витебск, 2018. 165 с.
7. Ковчур А.С., Гречаников А.В., Ковчур С.Г., Тимонов И.А., Потоцкий В.Н. Керамический кирпич с добавлением осадков химической водоподготовки теплоэлектроцентралей // Труды БГТУ. 2018. Серия 2. №2. С. 146-158.
8. Использование неорганических промышленных отходов при производстве тротуарной плитки / С.Г. Ковчур [и др.] // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: матер. докладов Междунар. науч.-техн. конф. БГТУ. Минск, 2016. С. 143-145.
9. Исследование фазовых составов техногенных продуктов водоподготовки ТЭЦ / А.С. Ковчур [и др.] // Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности : сборник научных статей. Витебск, 2018. С. 242-244.

10. Применение пластифицирующих добавок в строительных растворах / А.С. Ковчур [и др.] // Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности : сборник научных статей. Витебск, 2018. С. 239-241.
11. СТБ 1071–2007 Плиты бетонные и железобетонные для тротуаров дорог. Технические условия. Минск, 2008. 15 с.

### References

1. Kauchur A., Manak P., Kauchur S., Patotski V., Sergeev V. Constructional Materials of General Purpose with Additive of Technogenic Products of Chemical Water Treatment of CHPP // Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. 2019. № 1(36). pp. 147-156. DOI:10.24411/2079-7958-2019-13616 (In Russ.)
2. Development of environmentally safe technology for disposal of chemical water treatment sludge at the CHPP: Ph. Cand. of Technical Sciences: 25.00.36 / E.V. Kiushkin. Nizhny Novgorod, 2002. 21p. (In Russ.)
3. Road construction and painting materials: monograph / A.P. Platonov et al. Vitebsk, 2012. 100p. (In Russ.)
4. Kauchur, A. S., Sheleh, V. K., Zhornik, V. I., Kovaliova, S. A. Modification of a Ceramic Brick Additives of Inorganic Technogenic Products of Water Treatment of Combined Heat and Power Plant // Nauka i tekhnika. 2020. № 19(3) pp. 204-214, <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2020-19-3-204-214> (In Russ.)
5. Research of influence of industrial wastes on properties of wall ceramics / T.L. Lazareva et al. Technical Sciences - from theory to practice. Novosibirsk, 2016. V.50. № 2. pp. 135-140. (In Russ.)
6. Integrated use of inorganic wastes of water pump stations and thermal power centers: monograph / A. Kauchur et al. Vitebsk, 2018. 165 p. (In Russ.)
7. Kauchur A., Hrachanikau A., Kauchur S., Trutnirov A., Patotski V. Ceramic brick with addition of rainfall of chemical water treatment of combined heat and power plants // Trudy BGTU. 2018. Series 2. № 2. pp. 146-158. (In Russ.)
8. The use of inorganic industrial waste in the production of paving tiles / S.G. Kovchur et al. New technologies of recycling waste production and consumption. Minsk, 2016. pp. 143-145. (In Russ.)
9. Study of phase compositions of technogenic products of TPP water treatment / A.S. Kovchur et al. Innovative technologies in textile and light industry. Vitebsk, 2018. pp. 242-244. (In Russ.)
10. Application of plasticizing additives in building mortars / A.S. Kovchur et al. Innovative technologies in textile and light industry. Vitebsk, 2018. С. 239-241. In Russ.)
11. STB 1071-2007 Plates concrete and reinforced concrete for sidewalks of roads. Technical specifications. Minsk, 2008. 15 p. (In Russian)

*Статья поступила в редакцию 15.03.2023; одобрена после рецензирования 20.03.2023; принята к публикации 21.03.2023.*

*The article was submitted 15.03.2023; approved after reviewing 20.03.2023; accepted for publication 21.03.2023.*