МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

А.С. Ковчур, А.В. Гречаников, П.И. Манак, С.Г. Ковчур

Витебский государственный технологический университет

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ВОДОНАСОСНЫХ СТАНЦИЙ И ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ

Монография

Витебск
2018

УДК 691
ББК 38.3
К 56

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физикохимии материалов и производственных технологий УО «Белорусский государственный экономический университет» Н. И. Матвейко;

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Промышленная экология» УО «Белорусский государственный технологический университет» В. Н. Марцуль.

Рекомендовано к изданию Советом УО «ВГТУ», протокол № 2 от 23.10.2018.

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № 8 от 05.11.2018.

Ковчур, А. С.
К 56 Комплексное использование неорганических отходов водонасосных станций и теплоэлектроцентралей : монография / А. С. Ковчур [и др.]. – Витебск : УО «ВГТУ», 2018. – 165 с.
ISBN 978-985-481-576-3

В монографии рассматриваются вопросы использования техногенных продуктов, образующихся в процессе водоподготовки на теплоэлектроцентралях и станциях обезжелезивания, с целью изготовления строительных материалов. Предложена технология изготовления строительных материалов общестроительного назначения, керамического кирпича с добавками техногенных продуктов.

Для учёных, преподавателей, руководителей и специалистов предприятий.

УДК 691
ББК 38.3

ISBN 978-985-481-576-3

© УО «ВГТУ», 2018

Витебский государственный технологический университет

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. ТЕХНОГЕННЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ И ВОДОНАСОСНЫХ СТАНЦИЙ 6
1.1 Исследование химического состава техногенных продуктов 12
1.2 Рентгенофазовый анализ техногенных продуктов ХВО 24
1.3 Исследование содержания в техногенных продуктах тяжёлых металлов 31
1.4 Исследование гранулометрического состава техногенных продуктов 35
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ И ВОДОНАСОСНЫХ СТАНЦИЙ 37
2.1 Получение материалов общестроительного назначения 39
2.2 Получение строительного кирпича 49
2.3 Получение строительных пигментов 61
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ 66
3.1. Исследование физико-механических свойств материалов общестроительного назначения, изготовленных с использованием техногенных продуктов. 66
3.2 Исследование физико-механических свойств керамического кирпича, изготовленного с использованием техногенных продуктов ХВО. 71
3.3 Исследование содержания техногенных продуктов ХВО в составе керамической смеси. 77
3.4 Исследование возможности модифицирования технологических свойств техногенных продуктов ХВО при использовании в изделиях строительного назначения 85
ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ В ЛАКОКРАСОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ 91
4.1 Фасадная краска на основе полистирола «ПС» 92
4.2 Фасадная краска на основе акриловых полимеров «ФАКРИЛ» 97
4.3 Краски для разметки автомобильных дорог 101
4.4 Технология изготовления белой водно-дисперсионной дорожной разметочной краски 106
4.5 Технология изготовления белой, оранжевой и жёлтой краски для разметки автомобильных дорог с использованием органических растворителей 113

ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОННОЙ СМЕСИ 120

Витебский государственный технологический университет

5.1 Исследование влияния содержания отходов и битума на физико-механические свойства асфальтобетонной смеси 127
5.2 Технология изготовления асфальтобетонной смеси 142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 147
ЛИТЕРАТУРА 149
Приложение А.....160
Приложение Б 161
Приложение В.....162
Приложение Г 163
Приложение Д.....164

Витебский государственный технологический университет

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всём мире актуальным является вопрос переработки различных видов техногенных продуктов. Рациональное использование природных ресурсов приобретает особое значение. Решение этой актуальной народнохозяйственной проблемы предполагает разработку эффективных ресурсосберегающих технологий за счёт комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, оказываемого хранилищами отходов. В то же время многие отходы промышленности, представляющие большой практический интерес, остаются недостаточно востребованными. Большинство отходов промышленного производства отходами не являются, поскольку успешно могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным показателям являются уникальным сырьём [1, 2].

Одним из направлений утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции и, прежде всего, строительного назначения. Резерв ресурсосбережения в строительстве – это широкое использование вторичных материальных ресурсов таких, как техногенные продукты химической водоподготовки (ХВО) теплоэлектроцентралей и железосодержащих неорганических отходов станций обезжелезивания (водонасосных станций).

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. Проведенные предварительные исследования показали, что объёмы образования шламовых отходов являются значительными для организации их промышленной переработки, в частности для производства различного вида строительных материалов.

В связи с этим актуальной научно-технической задачей является разработка новых технологий комплексного использования техногенных продуктов ХВО теплоэлектроцентралей и железосодержащих неорганических отходов станций обезжелезивания (водонасосных станций) [1, 3].

Витебский государственный технологический университет

ГЛАВА 1. ТЕХНОГЕННЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ И ВОДОНАСОСНЫХ СТАНЦИЙ

Вопрос использования отходов ТЭЦ, образующихся после водоподготовки, в Республике Беларусь до сих пор не решён. 30–40 лет назад в качестве топлива на теплоэлектроцентралях использовали уголь. Технология утилизации отходов, образующихся при сгорании каменного угля (золы-уноса), разработана и внедрена в производство. В 1988–1989 гг. была предложена технология утилизации жидких глино-солевых шламов ПО «Беларуськалий» (г. Солигорск) в составе дорожного бетона [4]. Для Республики Беларусь актуальной является проблема утилизации таких крупнотоннажных отходов, как глино-солевые отходы Солигорского калийного комбината (1,5 млн тонн в год). 20–30 лет назад в качестве топлива на ТЭЦ начали использовать мазут, а с 1998–1999 гг. в качестве топлива используется газ. Поэтому шлам обмывочной воды (после сжигания мазута) не образуется, но не решён вопрос утилизации отходов, образующихся после осветления воды. Такие отходы называются шламом продувочной воды. Согласно инструкции по эксплуатации водоподготовки котельной «Южная» процесс химической водоподготовки ТЭЦ заключается в следующем [5]:

Исходной водой является вода, подаваемая из р. Западная Двина, имеющая следующие характеристики: жесткость общая – 1,7–2,5 мг-экв/кг; щелочность общая – 1,5–2,3 мг-экв/кг; содержание железа – 600 – 1200 мг/кг; показатель pH – 7,2–7,7; содержание взвешенных веществ – 10–80 мг/кг; солесодержание – 108–224 мг/кг.

Готовой продукцией является химочищенная вода и очищенный конденсат пара, которые должны отвечать требованиям ПТЭ. Исходная вода, поступающая на ХВО, проходит первичную обработку на предочистке, где удаляются взвешенные и коллоидные примеси, частично снижаются органические вещества, свободная углекислота и ион HCO_3 – практически полностью, карбанатный ион – до остаточного содержания 0,5–0,8 мг-экв/кг, соединения железа Fe до 0,1 мг/кг и менее.

Далее вода проходит обработку на ионитной части ВПУ. Вода, идущая на подпитку теплосети, проходит через 1-ю ступень, а на подпитку паровых котлов проходит 1-ю и 2-ю ступень натрий-катионирования.

Конденсат пара, поступающий на ВПУ, в зависимости от его качества обрабатывается на механических и водород-катионитивых фильтрах.

Воды поверхностных источников (реки, озера, водохранилища) кроме истинно-растворенных веществ, содержат также вещества в коллоидном состоянии и в состоянии грубой дисперсности. Эти примеси должны быть удалены из воды перед подачей ее на ионитовые фильтры.

Витебский государственный технологический университет

Водоподготовительные установки включают, как правило, две достаточно обособленные стадии обработки воды:

– предварительную обработку воды, обычно называемую предочисткой;

– окончательную – ионитную обработку.

Осветление воды, то есть удаление из нее грубодисперсных и коллоидных примесей, достигают методом коагуляции. При необходимости, в зависимости от качества исходной воды, одновременно с осветлением стремятся достичь снижения щелочности воды, частичного умягчения ее, для чего применяют известкование, сочетая его с коагуляцией.

Коагуляция, известкование образуют группу методов осаждения, называемых так потому, что вещества, удаляемые из обрабатываемой воды, выделяются в виде осадка, образование которого достигается введением в обрабатываемую воду определенных реагентов.

Натрий-катионитовый метод умягчения воды основан на способности нерастворимого в воде катионита, отрегенерированного поваренной солью, обменивать находящиеся на его поверхности катионы натрия на находящиеся в ноле катионы кальция и магния. В процессе натрий-катионирования протекают следующие реакции: $CaCO_3 + 2NaR = CaR_2 + Na_2CO_3$; $MgSO_4 + 2NaR = MgR_2 + Na_2SO_4$; $CaCl_2 + NaR = CaR_2 + NaCl$ и т. д.

В результате протекающих реакций в воду переходят легко растворимые и не дающие накипи соединения натрия. При пропуске определенного количества воды через слой катионита наступает его истощение, то есть фильтр начинает пропускать жесткую воду.

Для восстановления обменной способности катионита к катиону натрия его подвергают регенерации, при которой происходят следующие реакции: $CaR_2 + 2NaCl = 2NaR + CaC1_2$; $MgR_2 + 2NaCl = 2NaR + MgCl_2$.

Избыток поваренной соли и продукты регенерации $CaC1_2$ и $MgCl_2$ удаляются при отмывке фильтра.

Известкование воды с коагуляцией на водоподготовительной установке предназначено для ее очистки от грубой и тонкой взвеси, коллоидных веществ, удаления из воды связанной бедной углекислоты, снижение щелочности и сухого остатка методом осаждения.

Обработка воды методом осаждения производится в специальных аппаратах-осветлителях, что позволяет удалить большую часть веществ, находящихся в ней во взвешенном состоянии. Кроме того, известкованием, совмещенным с коагуляцией, достигается обезжелезивание поверхностной воды, удаление органических веществ, уменьшается цветность воды.

При известковании воды прежде всего из неё удаляется свободная углекислота, связываясь с известью, образуется углекислый кальций $CaCO_3$, выпадающий в осадок: $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$.

Витебский государственный технологический университет

При введении извести в большем количестве, чем это нужно для связывания свободной углекислоты, в воде повышается концентрация гидроксильных ионов, что ведет к превращению бикарбонат ионов в карбонат ноны: $HCO_3 + OH = H_2O + CO_3^{-2}$.

Карбонаты образуют с находящимися в воде ионами кальция выпадающий в осадок карбонат кальция: $Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3$.

Коагуляция воды при известковании является процессом, улучшающим формирование осадка и протекание процесса удаления примесей. В качестве коагулянта используется железный купорос.

При введении в воду железного купороса совместно с известью происходит его гидролиз, то есть окисление растворенным в воде кислородом с образованием гидроокиси железа: $FeSO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2 + CaSO_4$; $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$.

Коагулянт образует нерастворимый осадок, имеющий пористую поверхность. Если вместе с коллоидными веществами в воде имеются взвешенные грубодисперсные частицы (глина, ил, песок), образовавшиеся хлопья скоагулированных коллоидов обволакивают эти взвешенные частицы и вместе с ними выпадают в осадок. Применение флокулянта (полиакриламида) при коагуляции воды обосновывается улучшением хлопьеобразования. Работа осветлителя проходит следующим образом. Исходная вода, подогретая до t = 35 °С по трубопроводу, подается по распределительной системе в воздухоотделитель, где она освобождается от пузырьков воздуха. Из воздухоотделителя вода поступает по опускной трубе в смеситель воды и реагентов. Известковое молоко, растворы коагулянта и полиакриламида также поступают в смеситель. При этом известковое молоко вводится выше, чем исходная вода, раствор коагулянта несколько выше известкового молока. Подача раствора коагулянта предусматривается также и в трубопровод исходной воды перед воздухоотделителем. Это необходимо для создания раздельного ввода коагулянта и полиакриламида. Благодаря разной направленности движения при входе в смеситель реагенты хорошо перемешиваются с водой, тут же происходит их химическое воздействие с растворенными в воде веществами. Процесс укрупнения и задержания хлопьев происходит на протяжении всего пути восходящего движения поды через толщу контактной среды, которая образуется выделившемся шламом, поддерживаемым восходящим потоком воды во взвешенном состоянии. В переходной зоне скорость восходящего потока снижается за счет увеличения площади поперечного сечения, а вертикальные перегородки гасят вращательное движение воды. При контакте воды с взвешенным осадком в переходной зоне полностью завершается процесс коагуляции и кристаллизации.

Верхняя граница взвешенного шлама, образующего в осветлителе контактную среду, должна находиться на уровне верхней кромки шламоприемных окон шламоуплотнителя. Избыток шлама непрерывно

Витебский государственный технологический университет

должен удаляться, для чего 20 % общего расхода воды (так называемая «отсечка») отводится из контактной зоны в шламоуплотнитель. После контактной среды основной поток воды проходит зону осветлителя, верхнюю распределительную решетку и сливается через отверстия в желоб. Из желоба вода поступает в распределительное устройство, где смешивается с потоком осветленной воды из шламоуплотнителя и по трубопроводу отводится в бак известково-коагулированной воды. Шлам оседает в нижней части шламоуплотнителя и по трубопроводам удаляется при продувке (периодической и непрерывной). Для опорожнения шламоуплотнителя предусмотрен трубопровод. Осветленная вода из шламоуплотнителя собирается перфорированным коллектором и по трубе отводится в распределительное устройство. Для сбора песка и крупного шлама служит нижняя часть осветлителя – грязевик, из которого по трубопроводу периодически проводится продувка [5].

В результате реализации рассмотренной выше процедуры химической водоподготовки образуется шлам или отходы осадка химводоподготовки (код 8410500). Шлам из поддона осветлителя откачивается в шламонакопитель для временного хранения (рис. 1.1), срок хранения – 2 года.

В работе [6, 7] 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 (рис. 1.2). Отходы хранятся в отстойниках и весной частично опять попадают в реку.

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 1.1 – Слив отходов химической водоподготовки ТЭЦ в хранилище

Рисунок 1.2 – Полигон для неорганических отходов станций обезжелезивания г. Витебска

Витебский государственный технологический университет

Во многих случаях химводоподготовку на ТЭЦ производят с использованием наиболее дешёвых компонентов: коагулянта (железный купорос) и осадителя (гашёная известь).

Пробы воды с последующим образованием осадка, полученные в лаборатории ТЭЦ, представлены на рисунке 1.3

Рисунок 1.3 – Образование шламов неорганических отходов химводоподготовки ТЭЦ г. Витебска в лабораторных условиях

Известь в качестве нейтрализующего агента применяется довольно широко, однако до сих пор нет соответствующих нормативов, регламентирующих её состав и свойства как осадителя, что приводит в случае применения обычной строительной извести к большому её перерасходу и отражается на фазовом составе шлама. Фазовый состав шлама, например Новогорьевской ТЭЦ, представлен в основном карбонатом кальция, в качестве примесей – соединения магния и железа, гипс, кремнезём, органика [5]. В результате исследований установлено, что по функциональному назначению шлам химводоподготовки ТЭЦ может быть рекомендован в качестве сырья при производстве вяжущих веществ, так как содержит в большом количестве соединения на основе кальция. Для повышения реакционной способности шлама перед химической нейтрализацией рекомендуется проводить механоактивацию осадка путём его помола в шаровой мельнице. При механоактивации происходит процесс усреднения частиц шлама по зерновому составу. Это позволяет исключить стадию разделения частиц шлама по размерам, так как от степени дисперсности зависит кинетика и эффективность реакций нейтрализации.

Данные о количестве железосодержащих отходов получены в феврале 2016 года (по состоянию на 01.01.2016) в РУП «БелНИЦ «Экология». Данные получены по всей республике по следующим видам отходов: шлам железосодержащий, код 3551800; шлам оксида железа в восстановительных процессах, код 3551801; осадки химводоподготовки, код 8410500; осадок после промывки фильтров обезжелезивания, код

Витебский государственный технологический университет

8420300; обезвоженный осадок станций обезжелезивания, код 8420500. Данные о количестве железосодержащих отходов по областям Республики Беларусь: Гомельская область – 1176,89 тонн; Витебская область – 114 138,54 тонн; Минская область – 3910,54 тонн; г. Минск – 7193,85 тонн. Всего по республике – 126 419,82 тонн. Максимальное количество отходов накоплено в Витебской области [8, 9, 10]. В частности, ежегодно только на ТЭЦ «Южная» Витебского телезавода образуется около 400 тонн шлама, или 40 тонн обезвоженных отходов. Данные приведены в таблице 1.1

Большое количество железосодержащих отходов в Минске и Минской области накоплено на ТЭЦ, входящих в состав РУП «Минскэнерго». Данные приведены в таблице 1.2. Учитывая, что 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 строительного назначения, в частности, кирпича керамического, цветной тротуарной плитки.

1.1 Исследование химического состава техногенных продуктов

В настоящей работе для исследования техногенных продуктов, образующихся при химической водоподготовке на ТЭЦ, выбраны осадки, образующиеся на ТЭЦ «Южная» Витебского телезавода. Также проводились исследования осадков, образующихся в процессе водоподготовки на станциях обезжелезивания, а также техногенные продукты ОАО «БМЗ».

Витебский государственный технологический университет

Таблица 1.1 – Обобщённые данные о наличии железосодержащих отходов в 2015 году (тонн)

Наименование отходов	Код	Класс опасности	Наличие отходов по областям		Итого по республике		
			Гомельская область	г. Минск			
Шлам железосодержащий	3551800	3	15,10	22,66	37,76		
Шлам оксида железа в восстановительных процессах	3551801	4	806,50	0,02	806,52		
Осадки химводоподготовки	8410500	3	Витебская область	Гомельская область	Минская область	г. Минск	Итого 125402,79
			114 138,51	330,18	3762,89	7171,17	
Осадок после промывки фильтров обезжелезивания (гидроксиды железа и марганца)	8420300	3	Гомельская область	Минская область	172,03		
			14,38	157,65			
Обезвоженный осадок станций обезжелезивания (гидроксиды железа и марганца)	8420500	3	Гомельская область		0,72		
			0,72				
Итого по республике	126 419,82						

Витебский государственный технологический университет

Таблица 1.2 – Информация об объёмах образования железосодержащих отходов на ТЭЦ, входящих в состав РУП «Минскэнерго» (по состоянию на 01. 01. 2016)

Название предприятия	Наименование отхода	Код	Класс опасности отходов	Объём отходов (тонн)	Итого на ТЭЦ (тонн)		
					№ 3	№ 4	№ 4
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
Минская ТЭЦ № 3 (г. Минск)	шлам химводоочистки	8410500	3	2169,10	2181,53		
Минская ТЭЦ № 4 (г. Минск)	шлам химводоочистки	8410500	3	582,08			
Минская ТЭЦ № 4 (г. Минск)	шлам железосодержащий	3551800	3	42,95		625,03	
Минская ТЭЦ № 5 (Минская область, Пуховичский район)	шлам очистки сточных вод	3164500	4	33,80			
Минская ТЭЦ № 5 (Минская область, Пуховичский район)	шлам химводоочистки	8410500	3	39,30			
Минская ТЭЦ № 5 (Минская область, Пуховичский район)	шлам осветления	9430100	3	806,10			879,35
Итого на ТЭЦ № 3, № 4, № 5 (тонн)					3685,91		

Витебский государственный технологический университет

Техногенные продукты, образующиеся при химической водоподготовке на ТЭЦ, а также в процессе водоподготовки на станциях обезжелезивания, представляют собой влажную массу тёмно-коричневого цвета (рис. 1.4, 1.5). В зависимости от времени года и места образования отходы содержат от 5 до 35 % влаги.

Рисунок 1.4 – Внешний вид неорганических отходов станций обезжелезивания г. Витебска

Рисунок 1.5 – Внешний вид осадков химводоподготовки ТЭЦ

Витебский государственный технологический университет

Для установления химического состава осадков, образующихся при химической водоподготовке на ТЭЦ, использовались методы количественного анализа, а также рентгенофазовый анализ [9, 11, 12].

Химический состав отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ и станций обезжелезивания, определялся методами количественного анализа. Для определения химического состава неорганических отходов использовался весовой метод, так как непосредственное выделение из отходов составных частей в химически чистом состоянии представляет во многих случаях трудную, а иногда и неосуществимую задачу. Поэтому часто определяемое вещество осаждают в виде осадка соединения определённого состава. Для этого взвешенное количество (навеску) анализируемого вещества переводят в раствор, к полученному раствору прибавляют соответствующий реактив, реагирующий с одним из компонентов анализируемой смеси с образованием малорастворимого соединения. При этом определяемая составная часть анализируемого вещества выделяется из раствора в виде практически нерастворимого осадка. Выделившийся осадок отделяют от раствора фильтрованием или центрифугированием, промывают с целью удаления всех растворимых в данном растворителе примесей, высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах. Весовые методы анализа позволяют с относительно большой точностью определять в данном образце анализируемого вещества количественное содержание отдельных компонентов или их концентрацию в растворе [11].

Анализы химического состава неорганических отходов проводились в усреднённой пробе в трёх параллельных образцах. Образцы отходов массой от 4 до 11 г высушивались до постоянного веса при 105–110 ºС. Все анализы проводились в пересчёте на безводные навески. Величина навески вещества, подвергаемого исследованию, влияет на точность анализа. Чем больше величина навески анализируемого вещества, тем выше относительная точность результатов анализа. При исследовании использовались аналитические весы АДВ-200М.

Исследование содержания железа в отходах проводили следующим образом. Ионы железа (III) осаждали гидроксидом аммония в виде $Fe(OH)_3$. Рассчитанное значение pH осаждения $Fe(OH)_3$ составляет 9,5

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl. \qquad (1.1)$$

Условия проведения реакции осаждения:

1. Осаждение проводили из кислого раствора при pH = 2–3 при 75–90 ºС. Заканчивали осаждение в нейтральной или слабощёлочной среде при pH = 7–9.

Витебский государственный технологический университет

2. Для предупреждения образования коллоидной системы и быстрой коагуляции образующегося аморфного осадка в анализируемый раствор предварительно добавляли коагулянт – нитрат аммония. Перед осаждением навеску вещества рассчитывали по формуле

$$a = \frac{m \cdot M_1 \cdot 0{,}1}{n \cdot M_2}, \qquad (1.2)$$

где a – навеска анализируемого вещества, г; m, n – коэффициенты, определяемые из уравнения реакций; M_1 – мольная масса $Fe(OH)_3$, г/моль; M_2 – мольная масса NH_4OH, г/моль.

После проверки на полноту осаждения осадок многократно промывался 2%-м раствором NH_4NO_3, а затем 5–10 мл горячей дистиллированной воды на бумажном фильтре «красная» или «чёрная» лента. Тщательное промывание осадка от хлорид-ионов имеет важное значение, иначе железо при прокаливании может теряться из-за летучести $FeCl_3$ [12]. После высушивания осадок в фарфоровом тигле прокаливался в муфельной печи при 800 ºС в течение 25–35 минут до постоянной массы. При прокаливании гидроксид железа превращается в безводный оксид α-железа (III)

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O \uparrow. \qquad (1.3)$$

Более длительное прокаливание нецелесообразно, так как это может привести к потерям:

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2 \uparrow. \qquad (1.4)$$

Содержание массовой доли железа в Fe_2O_3 определялось по формуле

$$F_{Fe/Fe_2O_3} = \frac{m \cdot M_1}{n \cdot M_2} = \frac{2M_1}{M_2}, \qquad (1.5)$$

где F_{Fe/Fe_2O_3} – аналитический множитель содержания железа; m, n – коэффициенты, определяемые из уравнения реакций; M_1 – мольная масса железа, г/моль; M_2 – мольная масса Fe_2O_3, г/моль.

Процентное содержание железа определялось по формуле

$$X_{Fe} = a_{Fe_2O_3} \cdot F_{Fe/Fe_2O_3} \cdot \frac{100}{a}, \qquad (1.6)$$

Витебский государственный технологический университет

где X_{Fe} – процентное содержание железа, %; $a_{Fe_2O_3}$ – масса весовой формы определяемого вещества, г; F_{Fe/Fe_2O_3} – аналитический множитель содержания железа; a – навеска образца анализируемого вещества, г.

Количественный анализ показал, что в осадках станций обезжелезивания Витебска содержатся марганец и цинк в виде ионов Mn^{2+}, Zn^{2+}:

1. Качественный анализ ионов Mn^{2+}.

Соединения Mn^{2+} окисляются в кислой среде сильными окислителями в марганцовую кислоту. Окислитель – PbO_2. Бесцветные соединения Mn^{2+} окисляются в соединения MnO_4^-, окрашенные в фиолетово-красный цвет. В присутствии восстановителей, в том числе HCl, происходит восстановление окислителей (MnO_4^-), поэтому нельзя подкислять растворы хлористоводородной кислотой:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \quad (1.7)$$

или в ионной форме:

$$2Mn^{2+} + 5Pb(NO_3)_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O. \quad (1.8)$$

К 1–2 г отходов необходимо прилить 5 капель разбавленной (1:1) азотной кислоты, добавить 2 г PbO_2 и нагреть смесь до кипения. Затем прилить 2 мл дистиллированной воды и дать постоять 2–3 минуты. Появляется малиново-красная окраска, вызываемая образовавшейся марганцовой кислотой. Так как PbO_2 может содержать соединения марганца в виде примеси, необходимо ставить «холостой опыт», соблюдая те же условия, но не добавляя в пробирку отходы. В присутствии отходов окраска не появилась.

2. Качественный анализ ионов Zn^{2+}.

Навеску отходов (2–3 г) необходимо поместить в пробирку, добавить 5 мл 10%-го раствора HCl и 3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Затем необходимо нагреть смесь до кипения. Образуется белый осадок:

$$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6K^+. \quad (1.9)$$

Значение pH раствора должно быть равно или меньше 7, так как осадок в щёлочной среде растворяется. При действии избытка реактива может получиться более растворимый осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$. Ионы алюминия и хрома не мешают этой реакции.

3. Количественный анализ содержания марганца.

Использовался метод прямого титрования соединений марганца стандартным раствором $KMnO_4$

Витебский государственный технологический университет

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+. \qquad (1.10)$$

В процессе титрования выпадает бурый осадок MnO_2. Для полноты протекания реакции необходимо нейтрализировать ионы водорода. Прибавление сильной щёлочи недопустимо, так как она может вызвать осаждение гидроксида марганца. Для поддержания необходимой кислотности среды (pH = 5–6) прибавляли оксид цинка:

$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O. \qquad (1.11)$$

При прибавлении оксида цинка выпадает осадок $ZnMnO_3$:

$$ZnO + H_2MnO_3 \rightarrow ZnMnO_3\downarrow + H_2O. \qquad (1.12)$$

Навеску отходов (1,5–2 г) помещают в стакан, обрабатывают 15–20 мл концентрированной HCl, добавляют 2–3 г хлората калия $KClO_3$, закрывают стакан часовым стеклом и нагревают до полного разложения навески и окончания выделения хлора. Раствор количественно переносят в мерную колбу, не отфильтровывая белого осадка кремниевой кислоты, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотные части раствора в конические колбы ёмкости 400–500 мл, нейтрализуют их карбонатом натрия до слабокислой реакции и прибавляют взмученную в воде ZnO до тех пор, пока после взбалтывания жидкости на дне не будет оставаться небольшой осадок оксида цинка. Полученную смесь разбавляют 250–300 мл горячей дистиллированной воды и титруют стандартным раствором перманганата. При прибавлении из бюретки перманганата калия образуется осадок диоксида марганца, который затрудняет наблюдение за измерением окраски раствора. Для ускорения анализа перманганат прибавляют не по каплям, а по 1–2 мл. Смесь хорошо перемешивают и дают отстояться осадку в растворе, опуская колбу в горячую воду. Диоксид марганца быстро коагулирует в горячем растворе. При расчётах необходимо учесть, что эквивалент $KMnO_4/3$, так как Mn^{7+} переходит в Mn^{4+}. При восстановлении $KMnO_4$ до MnO_2 0,1н раствор перманганата должен содержать $\frac{158,038}{3} = 52,6792\ г/л$, а при восстановлении до Mn^{2+}: $\frac{158,04}{5} = 31,6075\ г/л$. Следовательно, исходный стандартный раствор перманганата слабее требуемого раствора во столько раз, во сколько 31,608 меньше 52,68, то есть

Витебский государственный технологический университет

$\frac{31,608}{52,68} = 0,6$. Поэтому истинная нормальность ранее приготовленного 0,1н раствора $KMnO_4$ равна 0,1 · 0,6 = 0,06н.

4. Количественный анализ содержания цинка.

Определение основано на осаждении ионов цинка в виде двойной соли: фосфата цинка – аммония. Наиболее полно осаждение происходит при pH = 5,5–7. В начале осаждения образуется фосфат цинка, быстро переходящий в кристаллический осадок двойного фосфата. При прокаливании выделившегося осадка образуется $Zn_2P_2O_7$

$$Zn^{2+} + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow ZnNH_4PO_4 \downarrow + H_2O + 2NH_4^+, \quad (1.13)$$

$$2ZnNH_4PO_4 \xrightarrow{t} Zn_2P_2O_7 \downarrow + 2NH_4^+ + H_2O \uparrow. \quad (1.14)$$

Объём раствора, в котором будут вести определение цинка, доводят водой до 200 мл, прибавляют 2 капли метилового красного и 2н раствор аммиака до исчезновения красной окраски. Затем содержимое стакана нагревают до кипения и медленно, по каплям, при перемешивании прибавляют рассчитанное количество горячего 7%-го раствора гидрофосфата аммония. Смесь оставляют стоять на холоде 2 часа, фильтруют и промывают осадок сначала 1%-м раствором гидроксида аммония, потом дистиллированной водой. Пробу на полноту промывания проводят до отрицательной реакции на PO_4^{3-}-ионы. Осадок прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при 1000 ºС.

Для исследования содержания кальция и магния в неорганических железосодержащих отходах использовали двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, которую называют комплексоном III или трилоном Б – сокращенно Na_2H_2Y.

Исследование содержания суммы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в отходах проводилось методом прямого комплексонометрического титрования. Титрование проводили при значениях pH = 13,5 и 11,6 для Ca^{2+} и Mg^{2+} стандартным раствором трилона Б. Для поддержания pH раствора на требуемом уровне в титруемый раствор добавляли аммиачную буферную смесь. Точку эквивалентности устанавливали с помощью индикатора эриохром чёрный Т.

Процесс определения суммы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} проходил следующим образом. Эриохром чёрный Т образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексоны винно-красного цвета [12]:

$$Ca^{2+} + HInd^{2-} = \underset{винно-красный}{CaInd^-} + H^+, \quad (1.15)$$

Витебский государственный технологический университет

$$\underset{винно-красный}{Mg^{2+} + HInd^{2-} = MgInd^{-} + H^{+}}. \quad (1.16)$$

Константы устойчивости этих комплексов равны $2{,}6 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^7$ соответственно. Но константы устойчивости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с трилоном Б существенно выше и составляют $3{,}7 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^8$ соответственно. При титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с комплексоном III:

$$\underset{винно-красный}{CaInd^{-}} + Na_2\left[H_2Y\right] = Na_2\left[CaY\right] + \underset{синий}{HInd^{2-}} + H^{+}, \quad (1.17)$$

$$\underset{винно-красный}{MgInd^{-}} + Na_2\left[H_2Y\right] = Na_2\left[MgY\right] + \underset{синий}{HInd^{2-}} + H^{+}. \quad (1.18)$$

В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей [12]. Исследование содержания ионов Ca^{2+} в сумме Ca^{2+} и Mg^{2+} проводилось также прямым титрованием трилоном Б и в присутствии мурексида. С ионами Ca^{2+} мурексид образует комплексные растворимые в воде соединения красного цвета, разлагаемые комплексоном III с образованием более устойчивых внутрикомплексных солей. В процессе титрования трилоном Б в присутствии мурексида в точке эквивалентности наблюдается изменение красного цвета раствора на сине-фиолетовый цвет. Титрование проводилось при значении pH = 13,5. Определение ионов Ca^{2+} проводилось следующим образом:

$$Ca^{2+} + HInd^{2-} = \underset{красный}{CaInd^{-}} + H^{+}, \quad (1.19)$$

$$\underset{красный}{CaInd^{-}} + Na_2\left[H_2Y\right] = Na_2\left[CaY\right] + \underset{синий}{HInd^{2-}} + H^{+} \quad (1.20)$$

В СтПЦ-1 и СтПЦ-2 ОАО «Белорусский металлургический завод» образуется ежегодно до 5000 тонн смеси гальваношламов. По степени воздействия на организм относится к веществам 4 класса опасности. В производственной лаборатории ОАО «БМЗ» проведены исследования химического состава отходов. Результаты определений приведены в рисунках (1.6–1.7).

Витебский государственный технологический университет

ОАО «БМЗ» - управляющая компания холдинга «БМК»

(наименование организации)

ЦЗЛ ХЛМП

Протокол № 12- 604-2017 от 09.06.2017 результатов испытаний

Наименование материала	Дата поступления	Входящий лабораторный №	Влага %	Al, %	Cr, %	Cu, %	Mg, %	Mn, %	Ni, %	Pb, %	Ca, %	Fe, %	Si, %	Zn, %	PO_4^{3-} %	SO_4^{2-} %	CO_3^{2-} %	Na_2O, %	Нерастворимый остаток, % (1 г → 100 см³ воды — при интенсивном перемешивании в течение 5 минут)
Смесь гальванических шламов СтПЦ-1	30.05.17	135	48,9	0,10	0,01	1,9	0,16	0,13	0,01	0,48	22,2	19,4	0,51	0,19	1,13	50,4	5,5	-	57
Не растворимый остаток			-	0,21	0,02	3,35	0,30	0,25	0,02	0,78	12,6	32,6	0,82	1,5	5,5	9,0	10,0	-	-
Смесь гальванических шламов СтПЦ-1	31.05.17	152	55,7	0,17	0,06	0,87	0,84	0,17	0,02	0,6	12,9	17,8	0,56	0,38	2,9	10,2	5,0	-	59
Не растворимый остаток			-	0,23	0,02	1,28	0,58	0,25	0,02	0,9	14,2	28,2	0,83	0,51	2,8	3,0	6,0	-	-
Смесь гальванических шламов СтПЦ-2	30.05.17	135	51,9	0,12	0,02	1,8	0,39	0,11	0,01	0,19	28,9	13,2	0,33	5,1	14,7	36,0	23,5	1,06	75
Не растворимый остаток			-	0,15	0,02	1,9	0,43	0,1	0,006	0,14	17,5	11,2	0,29	6,22	19,7	1,5	25,0	0,25	-
Смесь гальванических шламов СтПЦ-2	31.05.17	152	57,3	0,16	0,07	1,2	0,72	0,08	0,01	1,6	29,9	9,5	0,44	4,1	15,6	2,4	27,5	-	85
Не растворимый остаток			-	0,15	0,01	1,52	0,34	0,07	0,004	1,83	18,0	11,0	0,41	4,6	15,3	1,0	27,0	-	-

Начальник ХЛМП Т.К. Савостеенко

Рисунок 1.6 – Данные о химическом составе шламов ОАО «БМЗ»

Витебский государственный технологический университет

Приложение

Таблица 1 Химический состав гальванических шламов

Смесь гальваничес-ких шламов	Влага, %	Al, %	Cr, %	Cu, %	Mg, %	Mn, %	Ni, %	Pb, %	Ca, %	Fe, %	Si, %	Zn, %	PO_4^{3-}, %	SO_4^{2-}, %	CO_3^{2-}, %	Na_2O, %
Смесь 1	48,9	0,10	0,01	1,9	0,16	0,13	0,01	0,48	22,2	19,4	0,51	0,19	1,13	50,4	5,5	-
Смесь 2	51,9	0,12	0,02	1,8	0,39	0,11	0,01	0,19	28,9	13,2	0,33	5,1	14,7	36,0	23,5	1,06

Рисунок 1.7 – Данные о химическом составе гальванических шламов ОАО «БМЗ»

Витебский государственный технологический университет

1.2 Рентгенофазовый анализ техногенных продуктов ХВО

Методы исследования фазового состава веществ и материалов предназначены для установления качественного и количественного содержания фаз, имеющих одинаковый и различный химический состав. Основной группой являются дифракционные методы (рентгеновские, нейтронные, электронные), в основе которых лежит изучение взаимодействия излучения с веществом, характеризующееся формированием рефлексов в соответствии с геометрией кристаллической решетки и описывается набором межплоскостных расстояний. Идентификация фазы осуществляется путем сравнения полученного ряда межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий с приведенными в картотеках рентгенометрическими данными. Дифракционные эффекты представляют значительный интерес не только как источник информации о фазовом составе вещества, но и его структуре (параметры кристаллической решетки, размер кристаллитов, величина микроискажений решетки). Для их описания широко используются рентгенографические методики исследования реальной структуры поликристаллов, основанные на анализе смещения, уширения и формы отдельных дифракционных пиков.

При проведении исследований использовали сухую сыпучую крупнодисперсную смесь с размером частиц 0,2–1,5 мм неорганических отходов продувочной воды ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» желто-коричневого цвета. Образцы высушены при нормальных условиях и дополнительной термической обработке не подвергались.

Фазовый состав определяли рентгеновским методом на дифрактометре D8 Advance (Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки CuK_α и конфигурации съемки Брэгга-Брентано Θ-2Θ. Порошки исследуемых образцов отходов ХВО прессовались в плоские кюветы. Сканирование проводили при комнатной температуре в интервале углов 2Θ от 10˚ до 120˚ с шагом 0,05˚ и временем интегрирования рентгеновских квантов в каждой точке 3 с. Фазовый анализ проводили с применением 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 проводили для многофазных систем по всему профилю дифрактограммы с учетом наложения пиков, фона и разделения вкладов микроструктурных параметров. Для анализа микроструктурных параметров (размера кристаллитов и микронапряжений) в ПО TOPAS применяли подход

Витебский государственный технологический университет

Double-Voigt для анализа уширения пика. Полуколичественный анализ (масс.) выполнен методом Ритвельда [13].

Алгоритм Ритвельда предполагает расчет полного профиля рентгеновской дифракционной картины на основе модели кристаллической структуры в приближении бесконечного кристалла с последующим размытием δ-образных дифракционных пиков некоторыми эмпирически подобранными колоколоообразными функциями.

Теоретическое значение интенсивности $y_i^т$ в каждой точке рентгенограммы вычисляется как сумма вкладов всех пиков в данную точку плюс величина фона:

$$y_i = \sum_{j=1}^{N} I_j \Omega_{ij} + y_i^b , \qquad (1.21)$$

где y_i – полная интенсивность в i точке профиля, y_i^b – интенсивность фона, I_j, Ω_{ij} – соответственно, интенсивность и форма j-го дифракционного пика, N – число пиков.

Для построения теоретической рентгенограммы вначале рассчитывается штрих-диаграмма, то есть вычисляются положения дифракционных максимумов $2\theta_j$ и их интенсивности, исходя из заданной модели структуры (параметров решетки, симметрии, координат атомов, тепловых параметров). Затем дифракционные максимумы «размываются» функцией Ω_{ij}, определяющей форму профилей пиков. Параметры, определяющие форму и полуширину функции Ω_{ij}, являются в этом методе чисто подгоночными. Параметры модели (структурные и профильные) уточняются итерационно методом наименьших квадратов.

Критерием близости теоретической рентгенограммы к экспериментальной служат факторы недостоверности модели, рассчитываемые по всем точкам рентгенограммы (R_p) и по интегральным интенсивностям пиков (R_I):

$$R_p = \frac{\sum_i w_i \left| y_i^Э - k y_i^T - y_i^{фон} \right|}{\sum_i w_i y_i^Э} \cdot 100\ \% . \qquad (1.22)$$

Спецификой метода Ритвельда является построение функции формы пика, которая подбирается эмпирически. Наиболее адекватное описание формы рентгеновского дифракционного пика достигается при использовании функции Пирсона типа VII и функции Войта, которая является сверткой функций Лоренца (Коши) и Гаусса. Применение

Витебский государственный технологический университет

функции Войта оправдано тем, что крылья профилей пиков, обусловленные малыми размерами, определяются обратно-квадратичными членами (подобны функции Лоренца), а профили пиков, обусловленные микродеформациями, обычно близки к функции Гаусса [13]. Дополнительным преимуществом метода является возможность количественного фазового анализа многофазных смесей, что важно для описания и количественной оценки минералогических проб. Преимущество метода Ритвельда в том, что даже сильно перекрывающиеся рефлексы относительно просто моделируются и уточняются.

Методами ИК-спектроскопии изучают внутри- и межмолекулярные взаимодействия в органических соединениях различных классов и природных соединений, например, образование водородных связей, а также используют для идентификации разнообразные функциональных групп (карбонильная, гидроксильная, карбоксильная, амидная, амино, циано и др.), в том числе для глинистых (алюмосиликатных) материалов.

Метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходят за счёт колебаний атомов в молекулах, которые подразделяются на валентные (когда в ходе колебания изменяются расстояния между атомами) и колебательные (когда в ходе колебания изменяются углы между связями). Переходы между различными колебательными состояниями в молекулах квантованы, благодаря чему поглощение в ИК-области имеет форму спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны. Длина волны для каждого колебания зависит от того, какие атомы в нём участвуют, и мало зависит от их окружения. Для каждой функциональной группы (C=O, O-H, CH_2 и пр.) характерны колебания определённой длины волны. Именно на этих свойствах ИК-спектров основана идентификация соединений по спектральным данным.

В работе использовали ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10 (производство компании Thermo Scientific) с диапазоном волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$, в основе которого лежит схема интерферометра Майкельсона. Регистрация спектра производится во времени при последовательном движении выходящего из монохроматора спектра по выходной щели (сканирование по волновым числам).

Пробы исследовали методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО или attenuated total reflection ATR). Он основан на поглощении поверхностным слоем исследуемой пробы электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, находящейся в оптическом контакте с изучаемой поверхностью. Для регистрации спектров НПВО использовали приставку с кристаллом алмаза.

Витебский государственный технологический университет

Для получения спектра НПВО образец прижимается к плоской рабочей поверхности призмы однократного отражения, через которую излучение посредством специальной оптической системы направляется в спектрофотометр. Глубина проникновения излучения лежит в пределах от 0,1 λ до единиц λ (для ИК области это несколько мкм). Глубину проникновения d_p можно вычислить по формуле: $d_p = \lambda/2\pi(\sin^2\theta - n^2_{отн})^{1/2}$, где λ – длина волны излучения в призме, равная λ/n_2.

Для обработки спектров, полученных с разрешением 4 $см^{-1}$, применяли аподизацию Блэкмана-Харриса после усреднения накопленной спектрограммы, содержащей 64 сканирования.

В результате проведения рентгенофазового анализа (рис. 1.8) установлено, что состав осадков химводоподготовки ТЭЦ «Южная» представлен основными фазами: кварц SiO_2 (PDF-2 № 46-1045 гексагональная сингония, пространственная группа симметрии SG P3221) и кальцит $CaCO_3$ (PDF-2 № 05-0586 ромбоэдрическая сингония, SG R-3c) в количественном соотношении 16 мас. % и 84 мас. % соответственно. Возможно присутствие незначительного количества фаз доломита (Ca, Mg)CO_3 (№ 43-0697 SG R-3c) [9].

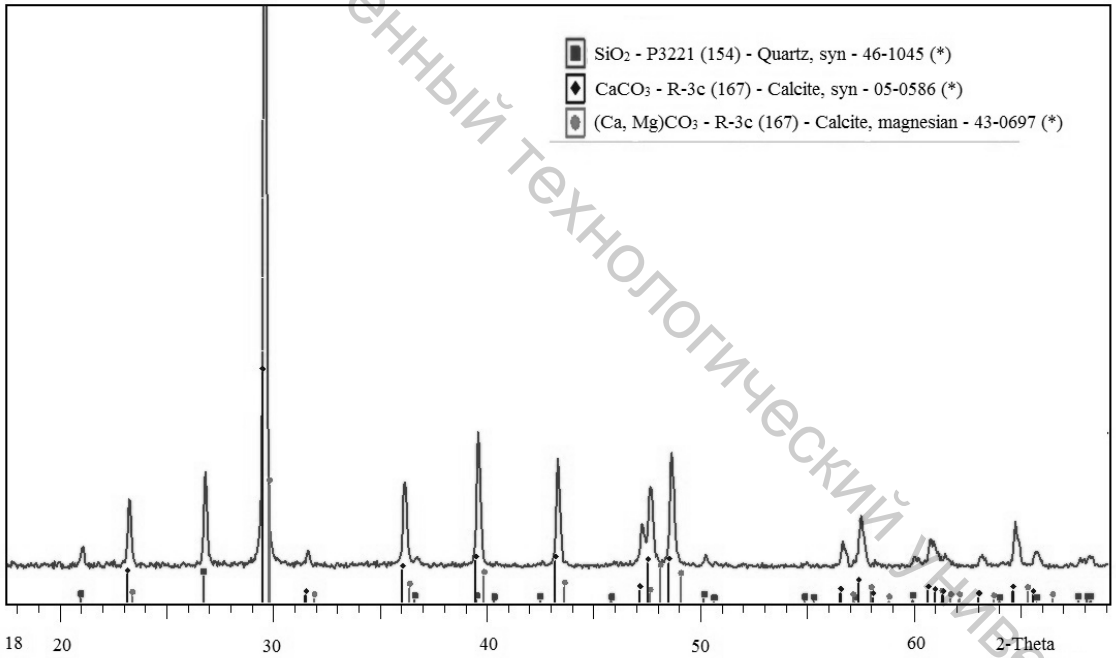


Рисунок 1.8 – Дифрактограмма исходного образца техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная» (лето 2017)

Для подтверждения достоверности полученных результатов фазового состава было проведено дополнительное исследование элементного состава использования неорганических отходов химической водоподготовки (осадков химводоподготовки код 8410500) ТЭЦ «Южная» на аттестованном рентгенофлуоресцентном

Витебский государственный технологический университет

спектрометре ED 2000 фирмы Oxford Instruments Analytical (Великобритания). Погрешность метода в данном случае составляет 3–5 относительных процентов. Исследование фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре UltimaIV фирмы Rigaku. Определение влажности проводили методом выпаривания влаги в сушильном шкафу при t = 105 ºС до постоянного веса. Влажность составляет 38,25 %. Фазовый анализ проводили с применением ПО PDXL2 и базы данных рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. По данным рентгенофазового анализа установлен следующий химический состав в образце в сухом виде неорганических отходов химводоподготовки ТЭЦ «Южная» и представлен основными фазами кварца SiO_2 [Quartz] – 2 мас. % (PDF CARD No:01-083-0539); FeO(OH) [Iron Oxide Hydroxide] – 16 мас. % PDF CARD No:01-075-1594; $Ca(CO_3)$ [Calcite] – 82 мас. % PDF CARD No:01-083-4602 (рис. 1.9).

Наличие карбоната кальция в образцах неорганических отходов в модификации кальцита также подтверждается данными ИК-спектроскопии, результаты которой более подробно рассмотрены в разделе 3.4.

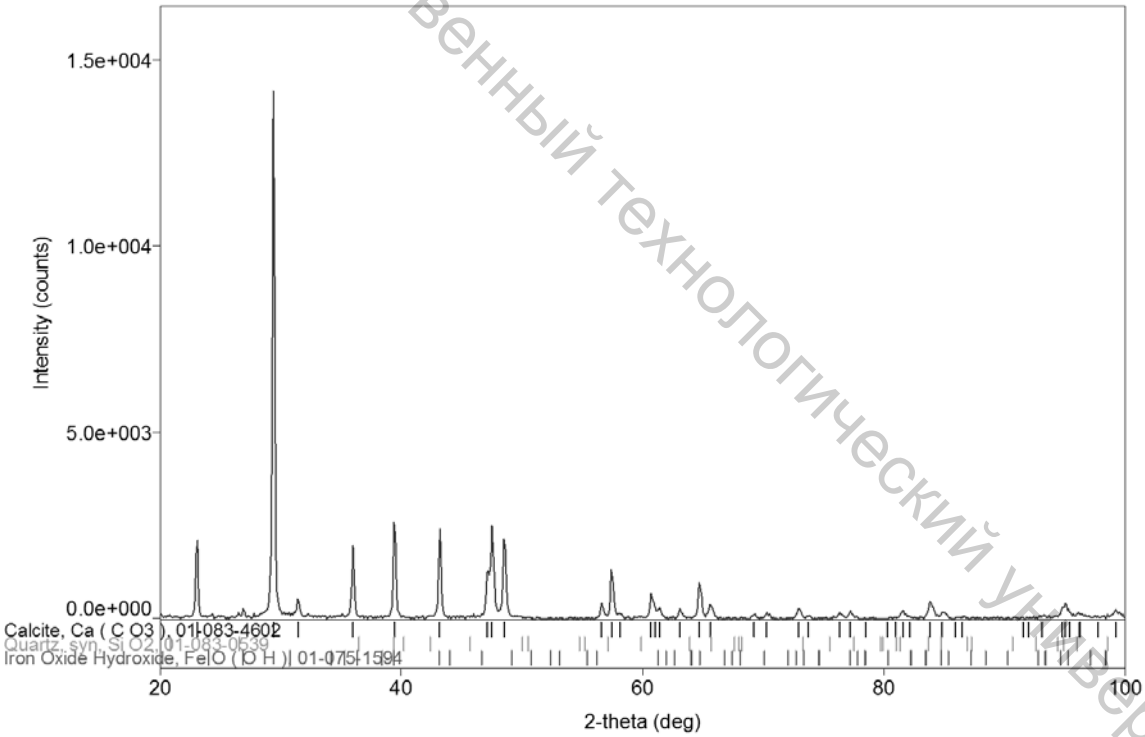


Рисунок 1.9 – Дифрактограмма исходного образца техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная» (зима 2017–2018)

Результаты исследований подтверждают гипотезу о варьировании состава неорганических отходов химической водоподготовки (осадков химводоподготовки код 8410500) ТЭЦ «Южная» в зависимости от времени года и метеорологических условий.

Витебский государственный технологический университет

Поэтому были выполнены дополнительные исследования элементного состава (осадков химводоподготовки код 8410500) ТЭЦ «Южная» на ElvaX настольном лабораторном энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном (EDXRF) спектрометре компании «Элватех». Время набора: 101 секунд. Качественный анализ объектов исследования проводят путем сравнения полученного спектра флуоресценции образца с наиболее характеристическими пиками, обычно Kα или Kβ излучения с табулированными значениями этих величин в соответствующем атласе спектральных линий ряда известных элементов. Практика проведения качественного анализа состоит либо в сканировании спектра вторичного излучения в широком максимально возможном для данного прибора диапазоне длин волн, с выделением характеристических линий элементов, содержащихся в пробе, либо с целью проверки наличия конкретного вещества в пробе, проводят дискретное сканирование, ограниченное областью длин волн вторичного излучения искомого элемента. На рисунке 1.10 представлен общий вид спектра осадков химводоподготовки (код 8410500). Элементный состав осадков химводоподготовки ТЭЦ (код 8410500) представлен в таблице 1.3.

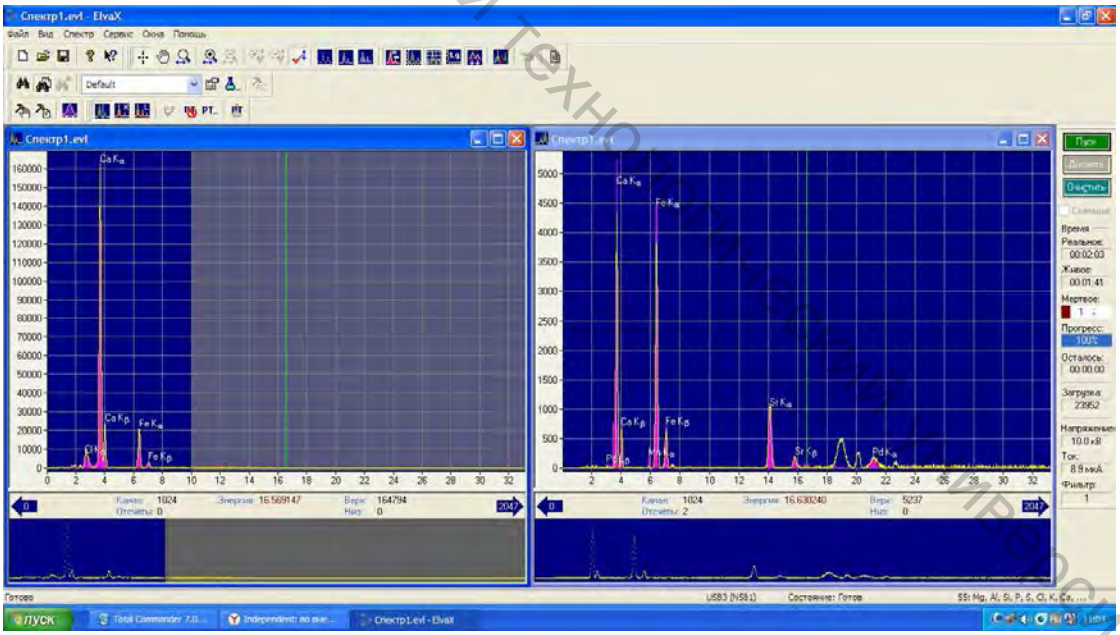


Рисунок 1.10 – Общий вид спектра осадков химводоподготовки (код 8410500)

Витебский государственный технологический университет

Таблица 1.3 – Элементный состав осадков химводоподготовки (код 8410500)

Ат. номер	Элемент	Интенсивность	Концентрация, %
1	*2*	*3*	*4*
20	Ca	888148	66,461
26	Fe	19956	14,844
17	Cl	33503	12,658
16	S	5671	1,933
14	Si	4153	0,883
38	Sr	10293	0,873
25	Mn	753	0,818
15	P	2253	0,497
46	Pd	2835	0,324
13	Al	427	0,242
27	Co	412	0,226
28	Ni	278	0,124
41	Nb	739	0,042
43	Tc	536	0,022
30	Zn	80	0,019
42	Mo	213	0,012
85	At	102	0,012
73	Ta	26	0,011

Однако настройки программного обеспечения используемого оборудования, наличие табулированных значений этих величин в соответствующем атласе спектральных линий ряда известных элементов, не позволяют определить содержание оксидных и углеродных групп. Учитывая погрешность и специфику исследуемых материалов, а именно техногенных продуктов энергетического комплекса с возможными естественными варьированиями состава и особенностями программного обеспечения, можно утверждать об удовлетворительной сходимости с результатами исследований фазового состава. В результате исследований установлено, что основные элементы состава техногенных продуктов ХВО – это *Ca, Fe, Si*.

Витебский государственный технологический университет

1.3 Исследование содержания в техногенных продуктах тяжёлых металлов

Проведён мониторинг содержания в осадках тяжёлых металлов. Исследования проводились в 2014 г., 2016 г., 2017 г. Исследование содержания микроэлементов (тяжёлых металлов) выполнялось с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS-2 [9, 10].

Перед исследованием образцы массой от 0,2 г до 0,6 г высушивались до постоянного веса при 105–110 ºС. Чувствительность метода (мк/кг): Mn – 10, Ti – 10, Cu – 3, Zr – 6, Pb – 8, Ba – 50, Y – 5, Mo – 1, Zn – 200, Cr – 6, V – 10, Ni – 5, Co – 4, Be – 1, Yb – 1, Nb – 10, Sc – 4, Sn – 1, Ga – 4, Ag – 0,5, Cd – 10, Sb – 100, Bi – 10, As – 200, W – 30, Hg – 300, Tl – 10, Sr – 100, Ge – 10.

Содержание в отходах большинства тяжёлых металлов незначительно, то есть не превышает предела чувствительности метода анализа. Это даёт возможность использовать такие отходы для изготовления строительных материалов. Содержание тяжёлых металлов в отходах необходимо контролировать постоянно. Разрешение на выпуск каждой партии строительных материалов необходимо получать в центре гиены и эпидемиологии [9, 10]. Результаты проведённых исследований представлены в таблицах 1.4–1.6.

Витебский государственный технологический университет

Таблица 1.4 – Содержание тяжёлых металлов в осадках водонасосной станции № 4 г. Витебска и ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» в 2014 году (мг/кг)

Элемент	Mn	Ti	Cu	Zr	Pb	Ba	Y	Mo	Zn	Cr	V	Ni	Co	Be
Отходы водонасосной станции № 4	110	10	12	12	80	200	10	1	800	—	—	—	—	—
Отходы котельной «Южная»	80	20	9	6	48	150	10	—	400	—	—	—	—	—

Элемент	Yb	Nb	Sc	Sn	Ga	Ag	Cd	Sb	Bi	As	W	Hg	Tl	Sr	Ge
Отходы водонасосной станции № 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Отходы котельной «Южная»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Витебский государственный технологический университет

Таблица 1.5 – Содержание тяжёлых металлов в осадках водонасосной станции № 4 г. Витебска и ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» в 2016 году (мг/кг)

Элемент	Mn	Ti	Cu	Zr	Pb	Ba	Y	Mo	Zn	Cr	V	Ni	Co	Be
Отходы водонасосной станции № 4	120	10	12	12	64	200	10	—	1000	—	—	—	—	—
Отходы котельной «Южная»	70	10	6	6	16	150	10	—	600	—	—	—	—	—

Элемент	Yb	Nb	Sc	Sn	Ga	Ag	Cd	Sb	Bi	As	W	Hg	Tl	Sr	Ge
Отходы водонасосной станции № 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Отходы котельной «Южная»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Витебский государственный технологический университет

Таблица 1.6 – Содержание тяжёлых металлов в осадках водонасосной станции № 4 г. Витебска и ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» в 2017 году (мг/кг)

Элемент	Mn	Ti	Cu	Zr	Pb	Ba	Y	Mo	Zn	Cr	V	Ni	Co	Be
Отходы водонасосной станции № 4	110	10	9	12	64	150	10	3	600	—	—	—	—	—
Отходы котельной «Южная»	60	20	12	6	32	100	5	—	800	—	—	—	—	—

Элемент	Yb	Nb	Sc	Sn	Ga	Ag	Cd	Sb	Bi	As	W	Hg	Tl	Sr	Ge
Отходы водонасосной станции № 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Отходы котельной «Южная»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Витебский государственный технологический университет

1.4 Исследование гранулометрического состава техногенных продуктов

Для выяснения структурного состояния были проведены оптические исследования шламов химводоподготовки. Оптические исследования проводили на тринокулярном стереомикроскопе Bestscope BS3040 снабженном окулярами, а также камерой – планшетом BSL-350. Микроскоп фирмой изготовителем поставляется с соответствующим одноименным программным обеспечением для получения и обработки изображения. Структура шламов химводоподлготовки ТЭЦ представлена на рисунках 1.11–1.12.

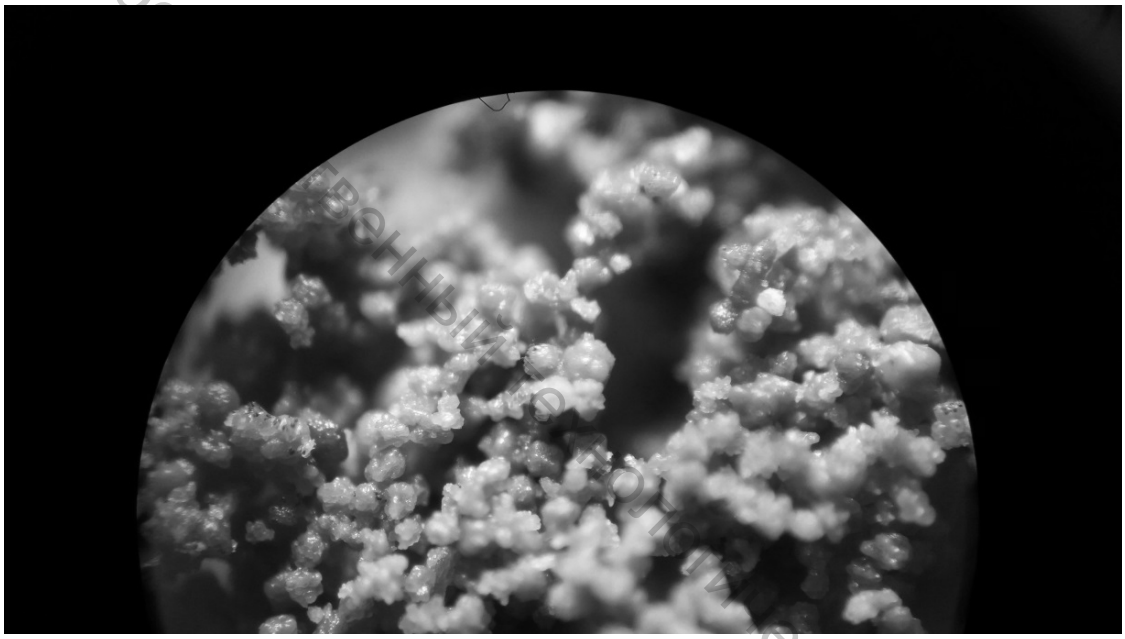


Рисунок 1.11 – Структура осадков химводоподготовки ТЭЦ (увеличение стереомикроскопа 10х)

Установлено, что осадки осадки химводоподготовки представляют собой пастообразную, достаточно однородную по гранулометрическому составу крупнодисперсную смесь желто-коричневого цвета (при естественном освещении). Предположительно, что цвет, влажность, состав может варьироваться от нескольких факторов, например, времени года, метеорологических условий.

Витебский государственный технологический университет

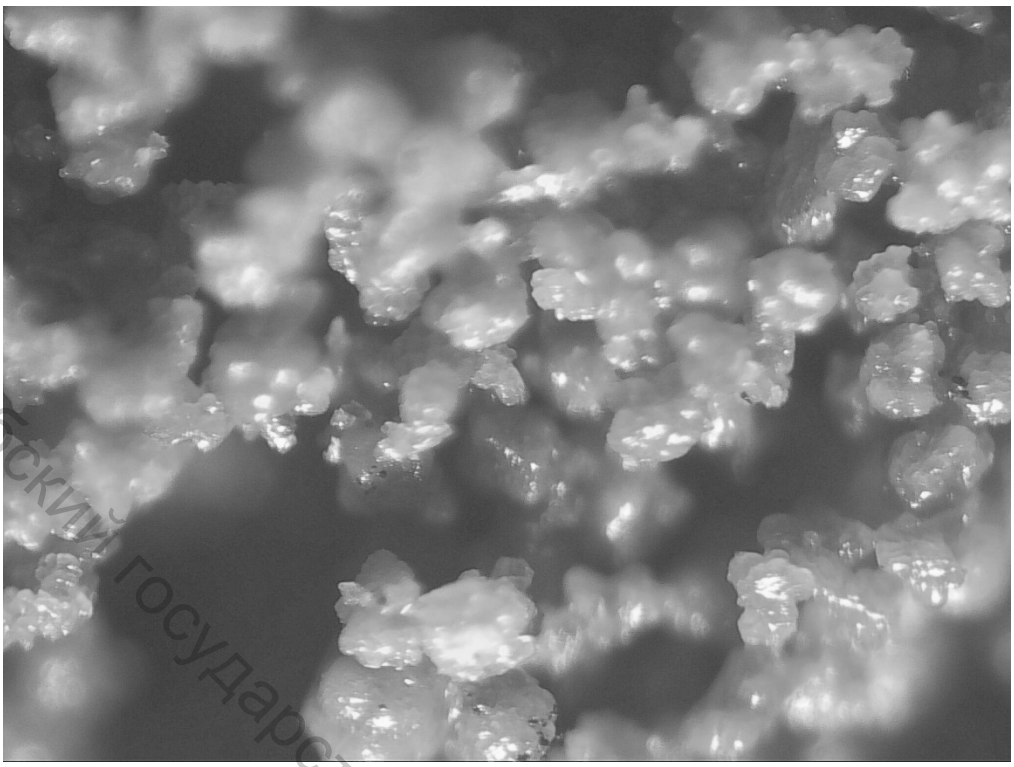


Рисунок 1.12 – Структура осадков химводоподготовки ТЭЦ (увеличение стереомикроскопа 20х)

Результаты исследования гранулометрического состава неорганических отходов станций обезжелезивания и осадков химводоподготовки ТЭЦ ситовым и ареометрическим методом в соответствии с требованиями ГОСТ 12536-2014 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава» представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Гранулометрический состав неорганических отходов станций обезжелезивания и ТЭЦ

Гранулометрический состав осадков водонасосных станций:	Гранулометрический состав осадков химводоподготовки ТЭЦ:
0,315–1,25 мм – 8,4 %; 0,0071–0,315 мм – 20,8 %; <0,0071 мм – 70,8 %	0,315–1,25 мм – 5,8 %; 0,0071–0,315 мм – 18,6 %; <0,0071 мм – 75,6 %

Витебский государственный технологический университет

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ И ВОДОНАСОСНЫХ СТАНЦИЙ

Одним из направлений переработки промышленных отходов является их использование в качестве техногенного сырья при получении продукции строительного назначения, что позволяет удовлетворить потребности в сырье до 40 %. Использование отходов в строительных материалах направлено на решение социальных и экологических проблем [1].

Использованию различных промышленных и сельскохозяйственных отходов в производстве керамических строительных материалов за рубежом придается огромное значение. Об этом свидетельствует тот факт, что за период 2011–2015 гг. в журнале Construction and Building Materials было опубликовано четыре обзорных статьи, посвященных этой проблеме [14–17].

При этом количество литературных источников увеличилось от 66 в работе 2011 г. [14] до 150 в обзоре 2014 г. [17].

В работе Л. Чжана [15] рассмотрено использование отходов для получения стеновых материалов не только по керамической технологии, но и прессованием в смеси с портландцементом и другими вяжущими, а также методом геополимеризации.

Применение осадков бытовых или промышленных сточных вод для получения керамических строительных материалов описано в работах [18–22].

Так, исследователями из Литвы была показана возможность применения в керамическом производстве шлама, образующегося при очистке питьевой воды, на 70 % состоящего из аморфного Fe_2O_3 [18].

В зависимости от содержания шлама в керамической массе (исследованный диапазон 5–40 %) были получены керамические материалы различного назначения: кирпичи, блоки, плитки. Кроме того, добавка в керамическую массу шлама позволяет улучшить декоративные характеристики изделий.

Для производства терракотовых керамических изделий исследователи из Марокко предлагают использовать шламы водоподготовки в количестве от 5 до 30 % в композиции с глиной [19].

Детальные исследования методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, определение технологических свойств, позволили обосновать оптимальные составы и технологические режимы.

Значительным потенциалом для производства керамических стеновых материалов обладают шламы гальванических производств [21–23].

Витебский государственный технологический университет

В работе [21] показано, что кирпич на основе композиции глина–шлам (5 %) характеризуется улучшенными физико-механическими свойствами. С учетом высокого содержания в шламах тяжелых металлов (Cr, Zn, Ni и др.), авторами были выполнены тесты выщелачивания полученных материалов, которые продемонстрировали, что поллютанты при обжиге переходят в устойчивые соединения в составе керамики.

В работе французских авторов представлены положительные результаты исследований качества воздуха внутри специально построенного из керамического кирпича с добавлением речных донных отложений демонстрационного здания [24].

Успешные примеры использования в производстве керамического кирпича отходов тепловых электростанций (золы-уноса, зольных остатков) приведены в работах [25–27].

Большое количество публикаций посвящено вовлечению в производство керамических строительных материалов отходов ГМК: хвостов обогащения различных руд, песков отсева, шлаков, шламов химико-металлургических производств [14–17, 28–43].

В работах китайских исследователей для получения керамических материалов применялись хвосты обогащения железных руд [29, 30].

В последние годы в нашей стране проблеме вовлечения промышленных отходов, главным образом отходов ГМК и ТЭК, в производство керамических строительных материалов также уделяется повышенное внимание. Обзор более 50 работ, опубликованных за период 2010–2015 гг. в отечественных научно-технических и производственных журналах, таких как «Известия вузов. Строительство», «Обогащение руд», «Стекло и керамика», «Строительные материалы», «Техника и технология силикатов», «Экология и промышленность России», «Экология промышленного производства» и других изданиях, показал, что истощение традиционной сырьевой базы производства керамических стеновых материалов обусловливает вовлечение в производство широкого спектра техногенных отходов [1, 44–50].

В работах В. З. Абдрахимова с соавторами обоснована возможность использования для производства керамического материала шлака от сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна на Красноярской ТЭЦ-2 [48, 49]. Установлено, что шлак, имея повышенные содержания оксидов железа, кальция и щелочей способствует спеканию керамических материалов при относительно невысоких температурах обжига. Получены легковесные (теплоизоляционные) и высокомарочные кирпичи без применения природных традиционных материалов с высокими физико-механическими показателями. Показано, что вовлечение шлака от

Витебский государственный технологический университет

сжигания угля и межсланцевой глины в керамическое производство значительно расширяет сырьевую базу.

Для производства кирпича и облицовочных керамических камней сотрудниками ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» предложено использовать керамическую массу, включающую легкоплавкую глину и техногенный отход с размерами частиц -0,315 мм [55].

Смесь гальваношламов ОАО «БМЗ» успешно применяется (применялась):

– в качестве пигмента в бумажной и кожевенной промышленности;

– в качестве добавки к глине при производстве керамзита;

– в качестве добавки к глине при производстве керамического кирпича;

– в качестве компонента при производстве кальцийжелезосульфатной добавки (КЖС) для строительных растворов и бетонов.

2.1 Получение материалов общестроительного назначения

В соответствии с СТБ 1071-2007 «Плиты бетонные и железобетонные для тротуаров и дорог» плиты тротуарные подразделяются на следующие типы в зависимости от конфигурации: квадратные; прямоугольные; шестиугольные; фигурные; окаймляющие доборные. Тротуарную плитку можно изготовить как методом вибропрессования, так и методом вибролитья [51].

Вибропрессование основывается на применении специальной прессформы (матрицы), расположенной на постоянно вибрирующей станине. Сверху на раствор в форме давит пуансон – составная деталь вибропресса, плотно входящая в него, как поршень в цилиндр. После поднятия прессформы на поддоне остается готовый блок. Тротуарная плитка, если она была изготовлена путем вибропрессования, имеет «шершавую» поверхность, именно поэтому она стала популярна при мощении улиц в городе, городских площадей, остановок и так далее. Плитка достаточно проста в укладке и ремонте благодаря тому, что отличается параллельностью линий и строгими геометрическими формами. При окрашивании вибропрессованная тротуарная плитка сохраняет насыщенность цвета весь свой срок (> 25 лет), а низкая истираемость и водопоглощение обусловливают ее долговечность. Имеется возможность изготовления двухцветной тротуарной плитки. При объемном вибропрессовании технология производства плитки заключается в формировании изделий из бетона виброуплотнением смеси с небольшим количеством воды и в дальнейшем с пригрузом

Витебский государственный технологический университет

формующего пуансона в обязательном порядке. И значит, используемый при вибропрессовании бетон, обладает низким водоцементным соотношением. Это дает возможность уменьшить расход цемента, обеспечивает морозостойкость и прочность.

Технология вибролитья предусматривает уплотнение смеси на постоянно функционирующем вибростоле. Раствор в этом случае помещают в резиновые или пластиковые формы различной конфигурации, тщательно отслеживая правильность их наполнения. Излишки бетонной смеси срезают, а после вибрационной обработки изделий формы переносят в теплое место для сушки на двое суток, после чего готовые плитки извлекают. В то же время достоинства есть и у тротуарной плитки из бетона, производимой методом вибролитья – это использование доступного оборудования и материалов; презентабельный вид; вероятность выпуска большого ассортимента плиток в небольших количествах за короткий период времени [52].

В качестве сырья для производства тротуарной плитки методом вибролитья используются: цемент, песок, вода и неорганические железосодержащие отходы. Для приготовления бетонной смеси следует применять портландцемент (без минеральных добавок) по ГОСТ «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» или ГОСТ 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» с содержанием трёхкальцевого алюмината не более 8 % по массе. Состав бетона подбирают в соответствии с требованиями СТБ 1182-99 «Бетоны. Правила подбора состава» по рекомендациям, пособиям и методикам, утверждённым в установленном порядке. Тонкодисперсные минеральные добавки, вводимые в бетонную смесь плитки тротуарной, должны соответствовать СТБ 1112-98 «Добавки для бетонов. Общие технические требования». Виды и объём применяемых добавок определяют опытным путём в зависимости от вида и качества материалов, используемых для приготовления бетонной смеси, режима твердения бетона.

Требования к сырьевым материалам:

1. Портландцемент ПЦ – 500 (Д0):

– содержание оксида Mg – не более 5 % по массе;

– равномерность изменения объема соответствует ГОСТ 310.3;

– начало схватывания портландцемента должно наступать не ранее 45 минут от начала затворения;

– содержание ангидрида серной кислоты (SO_3) – от 1 % до 3,5 %;

– нормальная густота цементного теста (НЦГ) – согласно паспорту на партию (нормальную густоту цементного теста характеризуют количеством воды затворения, выраженным в процентах от массы цемента);

– содержание минеральных добавок – 0 % по массе.

2. Песок для строительных работ:

Витебский государственный технологический университет

– зерновой состав (класс песка) – согласно ГОСТ 8736, СТБ 2221;

– модуль крупности – согласно ГОСТ 8736, СТБ 2221;

– содержание глины в комках – согласно ГОСТ 8736, СТБ 2221;

– содержание пылевидных и глинистых частиц – согласно ГОСТ 8736, СТБ 2221;

– минерало-петрографический состав – характеризуется содержанием пород и минералов.

3. Вода должна соответствовать требованиям СТБ 1114.

4. Добавка – железосодержащие неорганические отходы ТЭЦ.

Требования к качеству бетона:

– мелкозернистый бетон для бетонных плит тротуарных должен соответствовать требованиям СТБ 2221;

– класс бетона по прочности на сжатие должен быть не ниже В22,5;

– класс бетона по прочности на растяжение при изгибе должен быть не ниже Btb2,8;

– марка бетона по морозостойкости должна соответствовать установленной в проектной документации, но не ниже F250;

– водопоглощение бетона плит не должно превышать 6 % по массе – для плит из мелкозернистого бетона.

Требования к качеству бетонной смеси:

– дозирование компонентов для приготовления бетонной смеси осуществляется весовым способом со следующей точностью взвешивания:

а) цемент, вода, добавки – 1 %;

б) песок – 2 %;

– показатель удобоукладываемости бетонной смеси для мелкозернистого бетона: жесткость – более 31 с.

Загрузку исходных материалов в рабочий смеситель производят в следующей последовательности: песок, цемент, вода с добавками (при их наличии). Продолжительность перемешивания смесей – устанавливается производственной лабораторией предприятия. Тепловая обработка также производится по режиму, устанавливаемому производственной лабораторией предприятия. При тепловлажностной обработке (производится при необходимости) плит тротуарных следует соблюдать мягкие режимы твердения.

Плитка тротуарная поставляется потребителю по достижении бетоном прочности, не менее 90 % – в любое время года при условии гарантии достижения прочности бетона, соответствующей 100 % нормируемой прочности в возрасте 28 суток. Значения фактических отклонений геометрических параметров плитки тротуарной не должны превышать предельных, указанных в таблице 1 СТБ 1071-2007. Внешний вид и качество поверхностей плитки должны соответствовать требованиям СТБ 1071-2007. Высота рустов для образования швов в

Витебский государственный технологический университет

примыкании сборных элементов покрытий не должна превышать 3 мм [51].

Схема процесса изготовления серых тротуарных плит с добавками отходов ТЭЦ представлена на рисунке 2.1

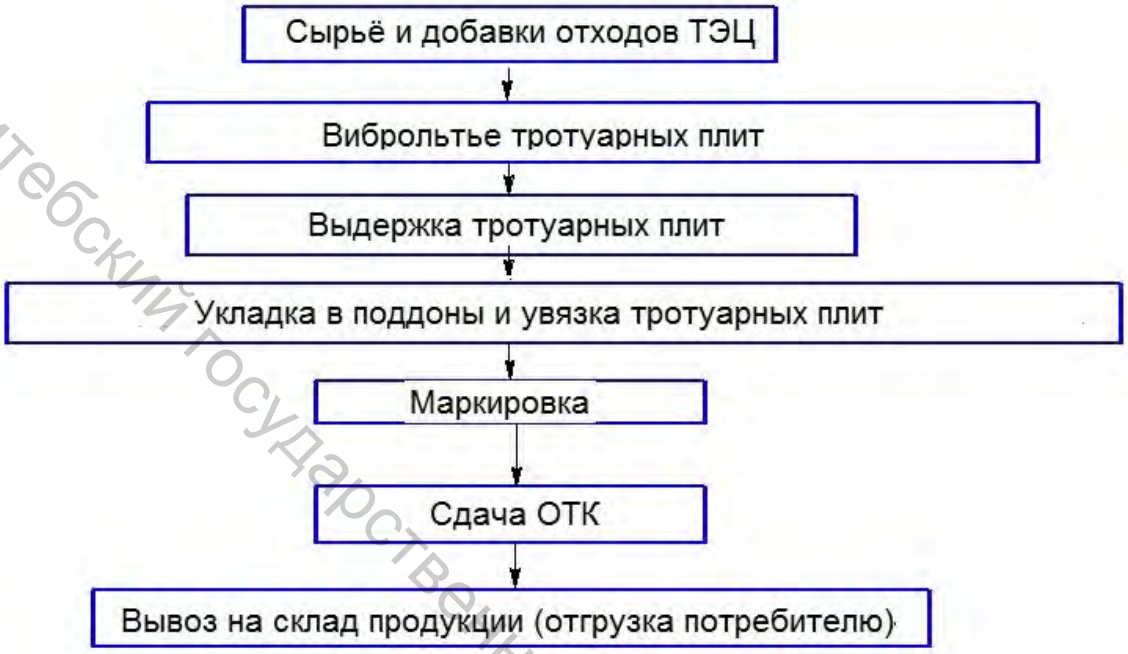


Рисунок 2.1 – Схема процесса изготовления серых тротуарных плит с добавками отходов ТЭЦ

Цветную тротуарную плитку можно изготовить, окрашивая бетон с помощью высокодисперсных порошкообразных, нерастворимых в воде, светостойких, щелочестойких, кислотостойких неорганических (природных или синтетических) и органических фталоцианиновых пигментов (табл. 2.1). Рекомендуемый верхний предел применения неорганических пигментов – 5 %, фталоцианиновых пигментов – 0,5 % от массы цемента. При содержании пигментов более 5 % от массы цемента должны быть проведены испытания на морозостойкость [51].

Таблица 2.1 – Пигмент для цветной тротуарной плитки

Наименование пигмента	Цвет поверхности плит
Сурик железный	Красно-коричневый
Пигмент жёлтый железоокисный	Жёлтый
Окись хрома	Зелёный
Углерод технический (сажа)	Чёрный
Лазурь железная	Голубой
Фталоцианиновый	Голубой

Витебский государственный технологический университет

В качестве сырья для производства цветной тротуарной плитки с добавками неорганических отходов используются: цемент, песок, неорганические отходы ТЭЦ или станций обезжелезивания, вода.

Требования к сырьевым материалам:

1. Портландцемент ПЦ – 500 (Д0):

– содержание оксида Mg – не более 5 % по массе;

– равномерность изменения объема соответствует ГОСТ 310.3;

– начало схватывания портландцемента должно наступать не ранее 45 минут от начала затворения;

– содержание ангидрида серной кислоты (SO_3) – от 1 % до 3,5 %;

– нормальная густота цементного теста (НЦГ)* – согласно паспорту на партию;

– содержание минеральных добавок – 0 % по массе.

2. Песок для строительных работ должен соответствовать требованиям ГОСТ 8736, СТБ 2221.

3. Вода должна соответствовать требованиям СТБ 1114.

4. Минеральные добавки должны советовать СТБ 1112-98 «Добавки для бетонов. Общие технические требования».

5. Пигмент* – 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 γ-Fe_2O_3, который позволяет получить различную гамму темно-коричневых пигментов [53].

Загрузку исходных материалов в рабочий смеситель производят в следующей последовательности: песок, цемент, вода с добавками (при их наличии), пигмент. Сначала готовили цветную смесь. Для этого загружают пигмент (прокаленные отходы ТЭЦ), заливают необходимое количество воды и смесь перемешивают. Затем в смеситель засыпается расчетное количество цемента и смесь снова перемешивается. Затем готовится серая смесь: песок, цемент, вода с добавками (при их наличии). Продолжительность перемешивания смесей устанавливается производственной лабораторией предприятия. Затем форму заполняли цветной смесью, выравнивали за счёт вибрации, потом заполняли серой

Витебский государственный технологический университет

смесью, формовали плитку и сушили по обычной технологии. Тепловая обработка также производится по режиму, устанавливаемому производственной лабораторией предприятия. При тепловлажностной обработке плит тротуарных следует соблюдать мягкие режимы твердения (рис. 2.2).

Формирование структуры бетона проходит несколько стадий. Стадия схватывания занимает небольшой отрезок времени – несколько часов. Время схватывания зависит от температуры окружающей среды. Эталоном считается температура 20 °С – расчетная температура. Она позволяет бетону/цементу схватиться через 2 ч после затворения раствора. Сам процесс схватывания занимает 1 ч. То есть примерно через 3 ч после затворения можно сказать, что бетон/цемент схватился. Но если температура равна 0 градусов, данная стадия занимает 15–20 ч. Да и начало схватывания при нулевой температуре приходится на 6-10-й час после затворения смеси. А вот при высоких температурах картина обратная – пропаривание ЖБИ в специальных камерах позволяет ускорить схватывание до 10–20 мин. На этой стадии можно помешать бетону/цементу окончательно твердеть. Однако чрезмерное затягивание времени вращения негативно сказывается на качественных характеристиках бетона/цемента.

Стадия твердения бетона наступает после стадии схватывания. В нормативах прописано время твердения – 28 суток – это регламентированный срок, позволяющий использовать бетонные изделия. За это время прочность бетона нарастает весьма динамично, а далее увеличение твердости происходит малыми темпами. Это происходит благодаря входящим в состав смеси компонентам, обеспечивающим ее гидратацию.

При затворении бетонного раствора его основные компоненты вступают в реакцию с водой. На стадиях схватывания и твердения их поведение значительно различается. Одни ингредиенты сразу же при затворении вступают в реакцию с жидкостью, другие – спустя время, третьи не проявляют активности.

Плитка тротуарная поставляется потребителю по достижении бетоном прочности, не менее 90 % – в любое время года при условии гарантии достижения прочности бетона, соответствующей 100 % нормируемой прочности в возрасте 28 суток. Значения фактических отклонений геометрических параметров плитки тротуарной не должны превышать предельных, указанных в таблице 1 СТБ 1071-2007. Внешний вид и качество поверхностей плитки должны соответствовать требованиям СТБ 1071-2007. Высота рустов для образования швов в примыкании сборных элементов покрытий не должна превышать 3 мм [51].

Витебский государственный технологический университет

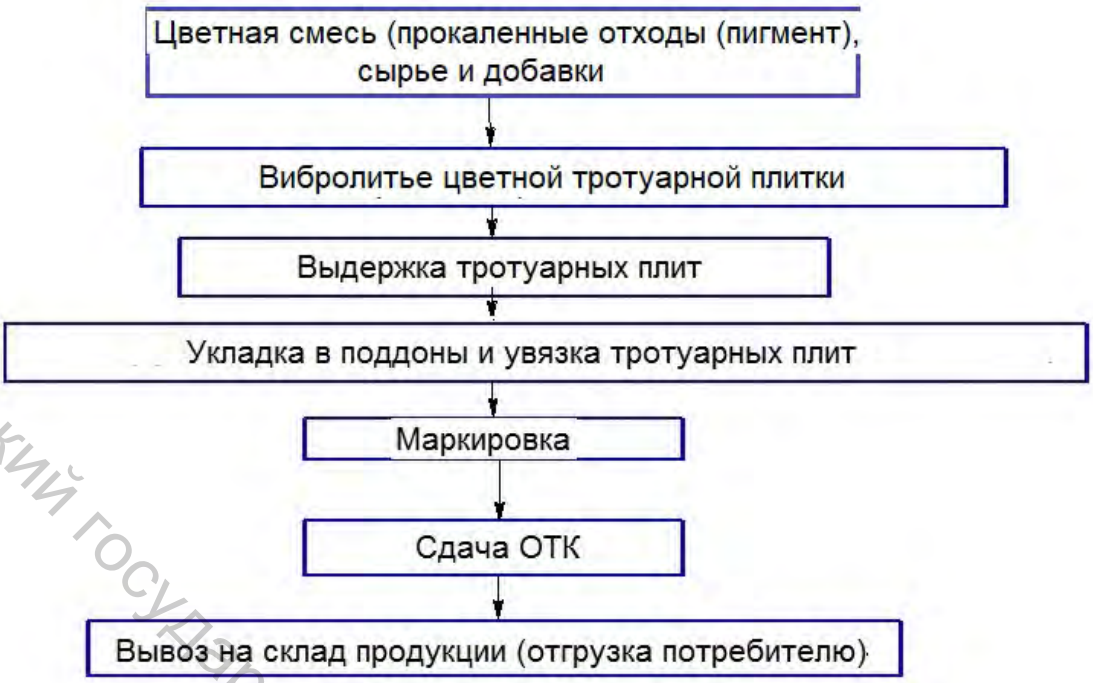


Рисунок 2.2 – Схема процесса изготовления цветных тротуарных плит с добавками отходов ТЭЦ

В настоящее время поиск современного, инновационного ассортимента продукции строительных и отделочных материалов может заинтересовать потенциального покупателя в трудных условиях сформировавшегося рынка и является сложной, но решаемой задачей. В результате проведенного мониторинга рынка отделочных материалов маркетинговой службой ОАО «Обольский керамический завод» выявлена устойчивая заинтересованность потребителей в приобретении терракотовой керамической плитки для внутренней стеновой отделки.

Керамическая плитка – изготовленное из керамической массы плоское тонкостенное глазурованное или неглазурованное изделие, применяемое для внутренней облицовки стен и стеновых панелей.

Керамическая плитка на протяжении многих лет остается очень актуальной в современном интерьере. Она устойчиво занимает лидирующие позиции в оформлении некоторых функциональных зон интерьера благодаря огромному выбору вариантов. С помощью современной керамической плитки, мозаики, ковров из керамических плиток (набора плиток, наклеенных на лист бумаги, предназначенных для облегчения работ при укладке), можно создать интерьер самых разнообразных цветовых и стилистических решений. Поэтому терракотовая плитка пользуется заслуженным вниманием со стороны дизайнеров и проектировщиков, что обеспечивает ее присутствие в проектах декорирования и отделки интерьеров квартир, офисов, отелей и ресторанов.

Витебский государственный технологический университет

Одним из наиболее актуальных и интересных направлений является использование терракотовой плитки в облицовке компонентов отопительных и банных систем. Терракотовая плитка является одним из лучших материалом для облицовки каминов по своим теплотехническим свойствам и привлекательности. Также она используется как экологически чистая, жаростойкая, долговечная, эстетичная облицовка для домовых печей, печей-барбекю, мангальных зон, защитных экранов в парной вокруг печи-каменки, отделки и защиты зоны топки банной печи [54].

При изготовлении терракотовой керамической плитки глину порошковую просеивают через сетку проволочную тканую с квадратными ячейками 2-100-025 НУ по ГОСТ 3826-82 с целью исключения карбонатных включений, посторонних примесей. Для приготовления рабочего состава используется глиномешалка, куда из расчета порошковой глины засыпается и шамот, все тщательно перемешивается в сухом виде без добавления воды. В воду добавляются отходы ХВО, смесь перемешивается и заливается в глиномешалку. Влажность рабочего состава должна составлять 19±2 % [54].

Приготовленная смесь выгружается в полипропиленовые герметичные мешки. Дозревание состава – не менее 3 суток, при этом глина окончательно «распушивается», теряя часть влаги, окончательная формовочная масса будет иметь влажность 17±2 %. Для получения желаемого изделия первоначально изготавливается кап, из которого переснимается рабочая форма. Кап представляет собой образец готового изделия с учётом степени усадки глины. На процент усадки глины влияет качество глины, процент добавления шамота, температура обжига [54].

Перед работой порция глины переминается для окончательного усреднения массы и удаления воздуха. Порционные куски глины закладываются в форму и прессуются до полного заполнения, лишнюю глину, выступающую выше краев формы, срезают длинным широким ножом. Заготовка извлекается из формы и в течение суток подвяливается на ровной поверхности стола [54].

Для сушки плитки используются поддоны из сетки проволочной тканой с квадратными ячейками 2-800-200 НУ по ГОСТ 3826-82, дальнейшее подсушивание происходит 48 часов на поддонах из сетки при комнатной температуре (обычно стараются выдерживать диапазон 17–21 ºС) с исключением сквозняков. Затем поддоны переносятся в сушилку на стеллажи, где при температурном интервале 22–24 ºС происходит окончательная сушка, остаточная влажность высушенного изделия 3 % [54].

Высушенные изделия загружаются в печь. Набор температуры 50 ºС через 20 минут до температуры 960 ºС. После обжига печь остывает естественным путем, охлаждаясь до температуры 50–80 ºС.

Витебский государственный технологический университет

Керамическая терракотовая плитка обычно изготавливается квадратной или прямоугольной формы, с рельефной или гладкой неглазурованной, глазурованной частично или полностью поверхностью, покрыта одно- или многоцветной глазурью, или декорированной различными методами. Глазурь может быть блестящей или матовой. Предприятие-изготовитель может устанавливать номинальную длину и ширину плиток таким образом, чтобы в пределах координационных размеров обеспечивалась ширина шва от 4 до 8 мм [54].

Образцы плиток с добавками осадков химводоподготовки представлены на рисунках 2.3–2.6.

Рисунок 2.3 – Серая тротуарная плитка с добавками осадков химической водоподготовки

Рисунок 2.4 – Цветная тротуарная плитка с добавками осадков химической водоподготовки

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 2.5 – Терракотовая керамическая плитка квадратной формы
с рельефной неглазурованной поверхностью

Рисунок 2.6 – Терракотовая керамическая плитка прямоугольной формы
с рельефной глазурованной поверхностью

Витебский государственный технологический университет

2.2 Получение строительного кирпича

Для производства керамического кирпича методом пластического формования применяется глинистое сырье месторождения «Заполье». Глина данного месторождения легкоплавкая (огнеупорность 1280 °С), умереннопластичная (число пластичности 12,4–14,8), полукислая (содержание Al_2O_3 составляет 13,7–16,8 мас. %), с высоким содержанием оксида железа и свободного кварца (5,51 и 32,1 мас. % соответственно), низкодисперсная [9, 55]. Глинистая порода светло-коричневого цвета. Структура – крупнодисперсная, легко поддается дроблению, хорошо размокает в воде, бурно вскипает, обработанная 10%-м раствором *HCl*. Содержание в глинистой породе тонкодисперсной фракции менее 1 мкм должно быть не менее 15 %, фракции менее 10 мкм – более 30 % по массе, содержание фракции менее 0,5 мкм – остальное. При производстве керамического кирпича в качестве отощающих добавок в составе глинистого сырья используют шамот (молотый кирпич – фракции от 0,5 до 5 мм) и керамзиты в количестве от 12 до 18 мас. %. Глинистая порода должна иметь число пластичности не менее 7. Применяемая техническая вода должна соответствовать требованиям технических нормативных правовых актов [9, 55]. В таблице 2.2 приведен оксидный состав глины.

Таблица 2.2 – Оксидный состав глинистого сырья для изготовления керамического кирпича

Компонент	Доля в мас. %
SiO_2	55,7
Al_2O_3	14,0
Fe_2O_3	6,1
TiO_2	0,7
CaO	7,2
MgO	2,4
SO_3	0,2
Na_2O	1,5
K_2O	2,8
примеси	9,4

Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18–20 %, из которой формовали кирпич, высушивали кирпич-сырец до влажности 8 %, затем обжигали при температуре 980–1000 ºС [56]. Технологическая блок-схема и этапы производства кирпича методом пластического формования представлены на рисунках 2.7 –2.14.

Витебский государственный технологический университет

Состав сырья для изготовления кирпича керамического методом пластического формования с использованием отходов ТЭЦ разработан в соответствии с технологическим регламентом ТР 1-2016 на изготовление кирпича КРО-125/15-25 [56, 57]. По результатам исследований разработан технологический регламент изготовления кирпича и камня керамического пластического формования ТР 1-2016 с использованием в качестве компонента отощающих добавок в глинистое сырье неорганических отходов (осадков химводоподготовки код 8410500) теплоэлектроцентралей с внедрением технологического процесса в производство на ОАО «Обольский керамический завод» (рис. 2.15–2.18). Также получен патент «Керамическая масса для производства строительного кирпича» (приложение А).

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 2.7 – Технологическая блок-схема производства кирпича методом пластического формования

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 2.8 – Технологическая блок-схема процесса добычи глины и ее доставки

Витебский государственный технологический университет

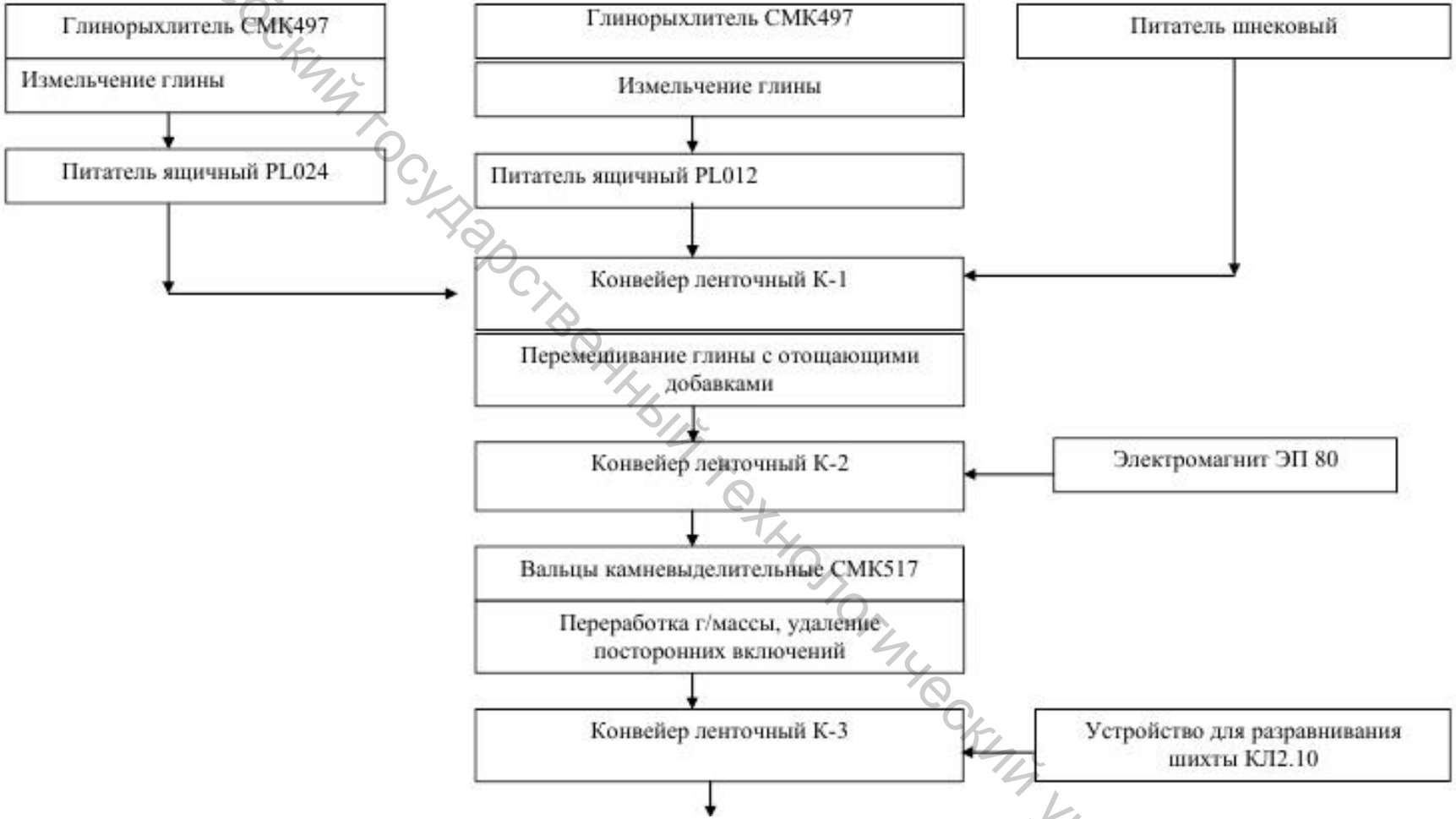


Рисунок 2.9 – Технологическая блок-схема процесса подготовки глины

Витебский государственный технологический университет

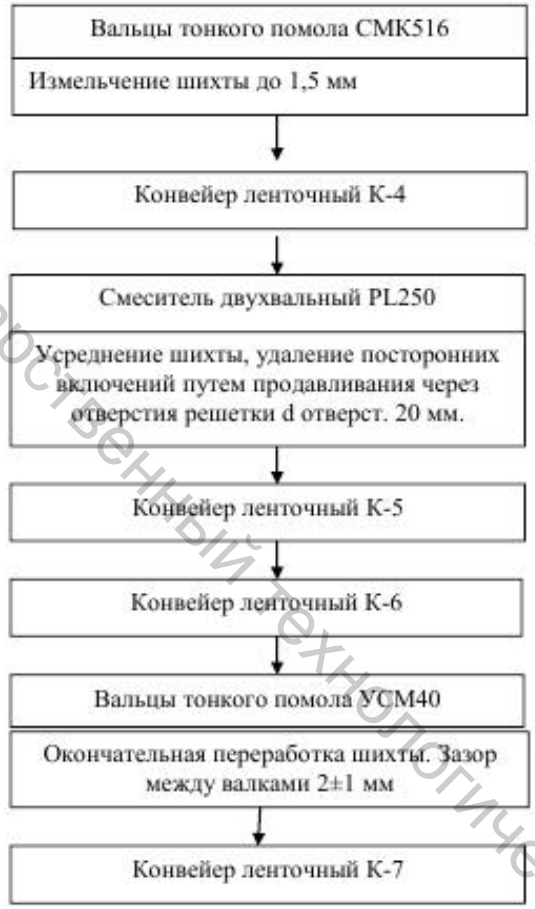


Рисунок 2.10 – Технологическая блок-схема процесса подготовки шлихты

Витебский государственный технологический университет

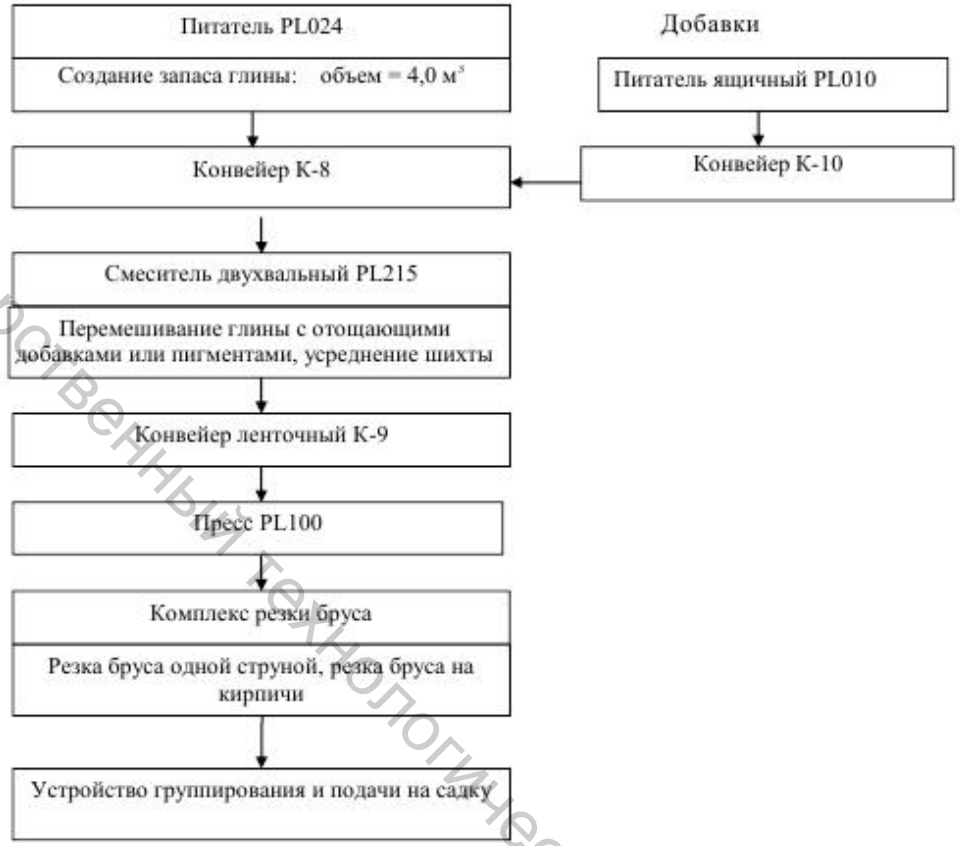


Рисунок 2.11 – Технологическая блок-схема процесса керамической массы

Витебский государственный технологический университет

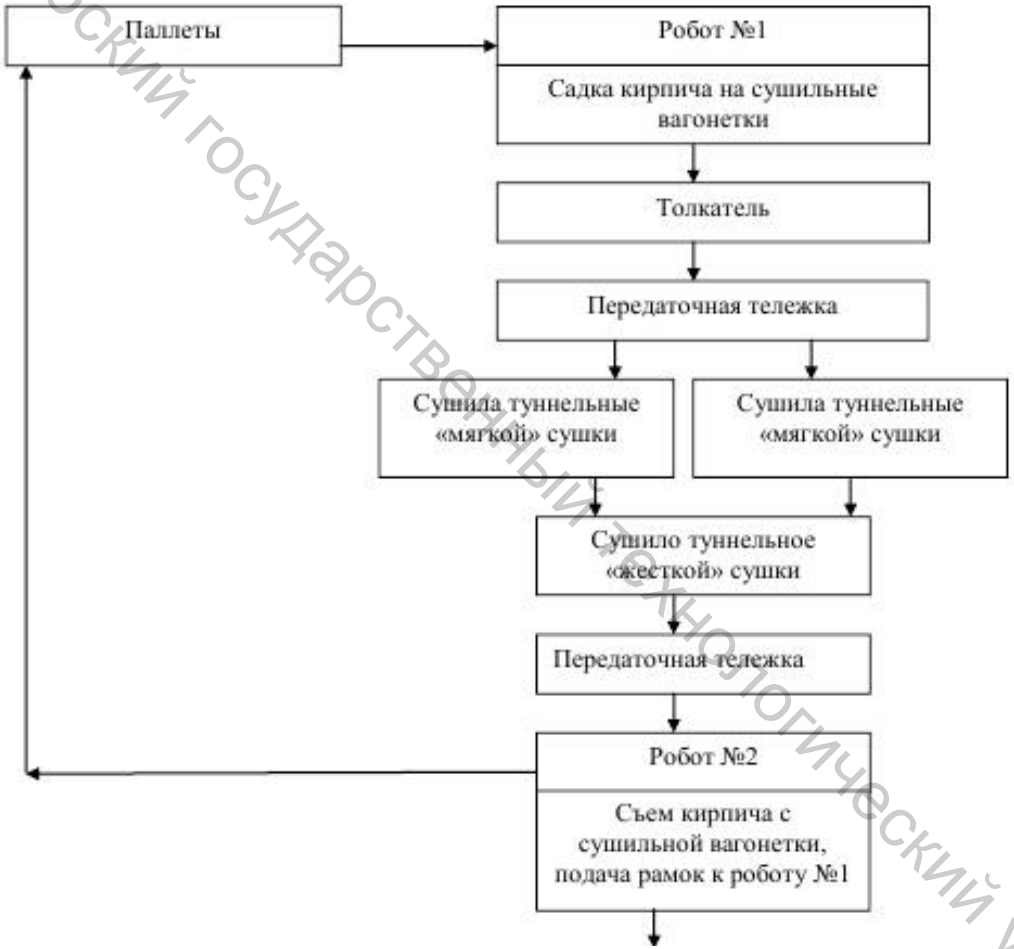


Рисунок 2.12 – Технологическая блок-схема процесса производства кирпича

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 2.13 – Технологическая блок-схема процесса приготовления отощающих добавок

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 2.14 – Технологическая блок-схема процесса обжига кирпича

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 2.15 – Загрузка в бункер с питателем отходов ХВО
в качестве добавок (ПЛ 40-1)

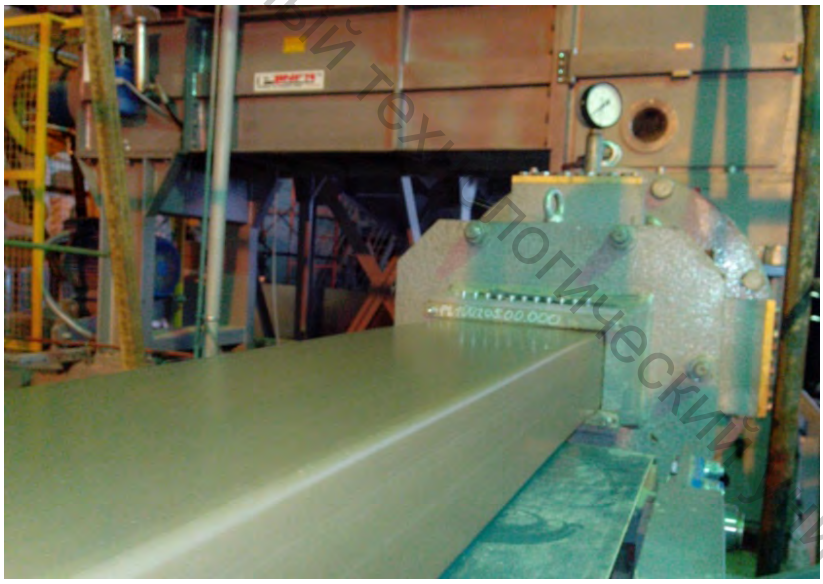


Рисунок 2.16 – Формование пластичной керамической массы
(пресс PL100)

Витебский государственный технологический университет

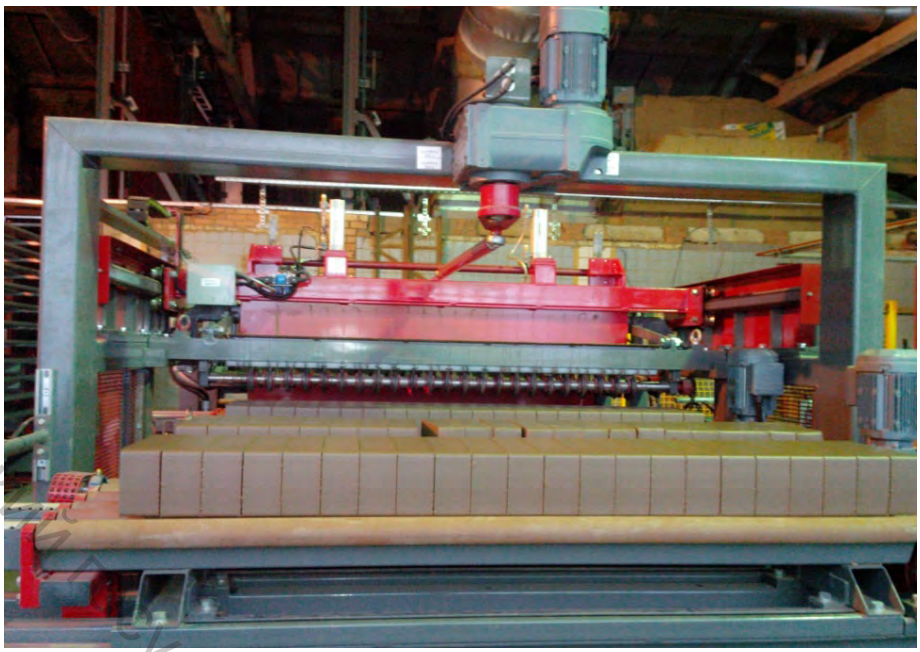


Рисунок 2.17 – Нарезка бруса многострунным резчиком перед обжигом

Рисунок 2.18 – Кирпич керамический рядовой полнотелый одинарный КРО-150/25-35/СТБ 1160-99).

Витебский государственный технологический университет

2.3 Получение строительных пигментов

Пигменты являются важными ингредиентами пластмасс, резины, линолеума, синтетических волокон, бетона, керамики, лакокрасочных и других строительных материалов. При производстве пигментов расходуется значительное количество руд. Прогноз на ближайшие годы свидетельствует о росте дефицита на эти соединения, так как запасы этих руд небезграничны. Повторное применение пигментов и регенерация содержащихся в них металлов невозможны, поэтому вопрос об экономичном их использовании с каждым годом приобретает всё большую актуальность. Он может решаться двумя путями:

а) разработкой новых видов пигментов, для синтеза которых не требуется дефицитного сырья;

б) повышением эффективности использования известных аналогичных материалов [58].

В настоящее время среди хроматических неорганических пигментов самое широкое распространение получили железооксидные, причём в мире наблюдается тенденция постоянного роста потребления данного вида пигментных материалов [59]. Так, если в начале 90-х ежегодное мировое потребление составило около 600 тыс. т/год, то в 2001–2002 гг. – около 750 тыс. т/год, а в 2005 г. – около 1 млн т/год [60, 61]. Поскольку Республика Беларусь не имеет собственного производства железосодержащих пигментов, а их потребность превышает 5000 т/год, в связи с возникшей проблемой замены импортного сырья и создания ресурсосберегающих технологических процессов появляется необходимость разработки технологии пигментов на базе дешёвого местного сырья [62]. Наличие большого количества железосодержащих шламов, их малоизученность и отсутствие приемлемых для практического использования технологических решений диктует необходимость проведения целенаправленных исследований способов и условий переработки шламов для создания технологии пигментов и пигментов-наполнителей различного функционального назначения. Использование отечественных пигментов позволит значительно снизить (на 20–25 %) стоимость получаемых с их использованием изделий и материалов [63].

По литературным данным основным источником сырья для получения высококачественных синтетических железосодержащих пигментов является металлическое железо и его растворимые соли [64]. В настоящее время наметились определённые тенденции между стремлением к повышению качества выпускаемых синтетических пигментов и использованием дешёвого сырья для их получения, в частности, отходов различных производств. Такими отходами являются: растворы, содержащие соли железа (отработанные

Витебский государственный технологический университет

травильные растворы), твёрдые соли (железный купорос), твёрдые оксидные и пастообразные гидроксидные железосодержащие отходы (окалина, железосодержащие шламы). В литературе нет сведений о получении пигментов из отходов (шлама) станций обезжелезивания.

По составу железооксидными пигментами являются: жёлтые – оксигидраты железа (III) α-модификации; красные – α-модификация оксида железа (III); чёрные – смешанные оксиды железа (II) и (III) ($FeO \cdot Fe_2O_3$); коричневые – гидратированные оксиды железа (III) ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$); смесь чёрных и красных или жёлтых железооксидных пигментов. Исходя из обобщения и анализа известных данных следует, что высокая красящая и кроющая способность, чистота цвета и яркость зависят от способа и условий получения пигментов, определяющих химический, фазовый, дисперсный состав, и влияющих на пигментные свойства. Наибольшую значимость приобретают способы, основанные на кристаллизации оксида железа (III) в водных растворах или суспензиях солей железа (III), что позволяет получать монодисперсные пигменты высокого качества, используя типовые технологические приёмы и оборудование. Осуществляя кристаллизацию $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ в присутствии специальных носителей, возможно синтезировать композиционные пигменты с регулируемым составом и цветовыми характеристиками. Одним из видов композиционных пигментов являются так называемые оболочковые или «керновые» частицы, которые представляют собой инертное ядро, покрытое пигментной оболочкой. В качестве инертного носителя используются частицы слюды, талька, каолина, ярозита, оксида кремния, оксида титана, микрокальцита, сульфата бария, силикатов кальция. Сущность синтеза таких пигментов сводится к тому, что частицы носителя при гидролитическом превращении соли железа и образовании $\alpha\text{-}Fe_2O_3$, являясь центрами кристаллизации, покрываются равномерным слоем последнего, толщина которого зависит от условий гидролиза и определяет интенсивность цвета получаемых пигментов. Варьируя условия гидротермальной обработки суспензии, включающей носитель, соль железа и воду, а также изменяя тип носителя, можно получать железосодержащие пигменты с широкой цветовой гаммой.

В качестве исходного сырья для получения железосодержащих пигментов в последние годы всё шире применяются железосодержащие отходы химической, металлургической, металлообрабатывающей и машиностроительной промышленности. С этой целью исследованы условия переработки травильных растворов, содержащих соли железа, пастообразных шламов, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств, окалины, отработанных железосодержащих катализаторов, железосодержащей пыли, золы котельных станций [65].

Витебский государственный технологический университет

Все промышленные методы получения красных железооксидных пигментов можно разделить на две группы. Первая группа включает прокалочную и осадочно-прокалочную технологии, основанные на высокотемпературной обработке железосодержащего сырья. Для получения красных железооксидных пигментов применяется также способ Рутнера, заключающийся в окислении растворов $FeCl_2$ в печах кипящего слоя, при котором в качестве побочного продукта образуется хлороводород, возвращающийся в цикл производства. Основными недостатками перечисленных способов является их энергоёмкость и многостадийность, образование газообразных побочных продуктов, а также спекание частиц пигмента, обусловливающее необходимость мокрого помола с последующей сушкой. Осадочно-прокалочная технология состоит в предварительном получении гидратированных оксидов железа (жёлтых или чёрных железооксидных пигментов) путём окисления металлического железа в водных растворах солей железа (II) нитробензолом или кислородом воздуха. Водную пасту или высушенные пигменты термообрабатывают в барабанных печах при температуре 600–700 ºС в окислительной атмосфере. При этом протекают процессы дегидратации и окисления. Производство красных железооксидных пигментов осадочно-прокалочным способом позволяет синтезировать вещество с более высокой красящей способностью, лучшей диспергируемостью, чем при прокаливании железного купороса. Однако пигменты, полученные данным способом, характеризуются полидисперсным составом, что снижает их физико-технические показатели.

Вторая группа объединяет способы получения красного железооксидного пигмента из водных растворов или суспензий соединений железа. Как показали результаты многочисленных исследований [66, 67], данный подход к синтезу красных железооксидных пигментов позволяет более чётко управлять процессами образования центров кристаллизации и в широких пределах варьировать форму и размер частиц.

В основе процессов получения α-Fe_2O_3 в водной среде лежат реакции гидролиза, окисления и дегидратации, однако определяющими являются процессы гидролиза, так как от направлений их протекания зависят пигментные свойства, выход и скорость кристаллизации α-Fe_2O_3. Различают процессы «медленного» и «быстрого» гидролиза [68–70]. Под «быстрым» гидролизом понимают смешивание в эквивалентных количествах растворов соли железа (III) и щёлочи. При этом в зависимости от условий смешивания могут образовываться или отдельные гидратированные молекулы $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$, или поликатионы железа (III). Образующиеся молекулы $Fe(OH)_3$ вследствие протекания процессов оксоляции объединяются кислородными мостиками в цепочки, содержащие до 1000 атомов железа. В

Витебский государственный технологический университет

дальнейшем происходит удвоение цепочек за счёт образования водородных связей. Протекание указанных процессов обусловливает образование на начальной стадии аморфных продуктов железа, дальнейшее старение которых происходит по схеме:

$$Fe_2O_3 \cdot nH_2O \rightarrow \alpha - FeOOH \rightarrow \alpha - Fe_2O_3. \qquad (2.1)$$

В настоящее время широкое распространение как способ получения синтетических неорганических пигментов получил гидротермальный синтез, то есть синтез в водной среде при повышенных температурах и давлениях. Создание гидротермальных условий приводит к изменению механизмов кристаллизации по сравнению с методами прокаливания. Если при прокаливании стабильная оксидная фаза образуется в результате реакций разложения и дегидратации, и при этом наблюдается спекание частиц пигмента, то в гидротермальных условиях рост кристаллов оксидной фазы протекает по механизму «растворения-осаждения». Применяется также гидротермальный способ синтеза пигмента, представляющего собой оксид железа (III) α-модификации, имеющей пластинчатую форму кристаллов.

Использование такого пигмента в различных рецептурах красок, грунтовок и эмалей придаёт покрытиям высокие защитные свойства, прочность, низкую водопроницаемость и долговечность [71]. Таким образом, по синтезу железооксидных пигментов выполнены многочисленные исследования, относящиеся в большой степени к осадочно-прокалочным способам. В литературе нет работ, описывающих получение железосодержащих пигментов из отходов (шлама) станций обезжелезивания.

На основе неорганических отходов водонасосных станций можно получить высококачественный строительный пигмент. Степень дисперсности строительного пигмента не должна превышать 150 мк. Поэтому отходы необходимо предварительно измельчать в шаровой мельнице. Исходный высушенный шлам с влажностью 2–3 % можно использовать в качестве строительного пигмента типа «охра». После прокаливания шлама при 800 ºС в течение 1 часа получается высококачественный пигмент, аналогичный железному сурику.

Одна из важнейших характеристик строительных пигментов – их укрывистость. Укрывистость непрокалённых и прокалённых отходов определялась в лабораторных условиях. Укрывистость – это свойство пигмента закрывать поверхность подложки так, чтобы цвет её становился невидимым. Количественно укрывистость выражают в граммах сухого пигмента, необходимого для того, чтобы сделать невидимым цвет закрываемой поверхности площадью в 1 м^2. Для проведения испытаний использовали стеклянную пластинку размером

Витебский государственный технологический университет

100×300 мм, толщиной 2–2,5 мм, на одной стороне которой имеются три полосы: по краям две полосы, нанесённые чёрной краской, а между ними полоса, нанесённая белой краской. Ширина каждой полосы 15 мм, длина 250 мм. Полосы находятся на равном расстоянии друг от друга. Непрокалённые или прокалённые отходы растирались с натуральной олифой «Оксоль» и наносились на лицевую сторону поверхности предварительно взвешенной пластинки с тремя полосами на обратной стороне, закрашивая площадь 100×250 мм до тех пор, пока полосы на пластинке становились невидимыми, причём пластинка помещалась на лист белой бумаги.

В результате испытаний установлено, что укрывистость непрокалённых отходов составляет не более 70 г/м^2. Для сравнения, укрывистость охры марки О-1 составляет не более 65 г/м^2. Укрывистость прокалённых отходов составляет не более 20 г/м^2. Для сравнения, укрывистость железного сурика также составляет не более 20 г/м^2. Таким образом, по качественным показателям непрокалённые и прокалённые неорганические отходы водонасосных станций не уступают строительным пигментам «охра» и «сурик». На кафедре экологии и химических технологий Витебского государственного технологического университета разработаны и утверждены технические условия «Отходы водонасосных станций. Добавка к вяжущим строительным материалам» (ТУ 17-2071665-1-97) [63].

Витебский государственный технологический университет

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Исследование физико-механических свойств материалов общестроительного назначения, изготовленных с использованием техногенных продуктов

Для исследования физико-механических свойств материалов общестроительного назначения, изготовленных с использованием техногенных продуктов (серой и цветной тротуарной плитки) в сотрудничестве с ОАО «Обольский керамический завод» были подготовлены серии образцов плитки с различным процентом вложения отходов (5 %, 10 %, 15 %). Испытания проводились на испытательном комплексе ОАО «Обольский керамический завод». Непосредственно перед испытаниями в течение 4-х часов образцы, предназначенные для испытания, выдерживаются в помещении с температурой воздуха 20±5 ºС и относительной влажностью не менее 55 %. Перед испытанием образцы подвергают 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, испытанию не подлежат.

Исследование физико-механических и физико-химических свойств серой тротуарной плитки проводилось в соответствии с СТБ 1071-2007 «Плиты бетонные и железобетонные для тротуаров дорог» и СТБ 1152-99 «Плиты тротуарные и камни бортовые бетонные вибропрессованные» [51, 72]. Плиты для тротуаров 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 должны 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. Водопоглощение 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 [73].

Витебский государственный технологический университет

Программа испытаний предусматривала следующее (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Программа проведения испытаний

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

В таблице 3.2 приведены результаты испытаний серой тротуарной плитки.

Таблица 3.2 – Результаты испытаний

Наименование показателя. Единицы измерения	Номер пункта ТНПА, устанавли-вающего требования к продук-ции	Нормированное значение показателей, установлен-ных 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 В22.5	27,5	24,3	17,7
3 Водопогло-щение, %	СТБ 1071 п. 4.6.13	не более 6	1,2	2,1	2,7

Витебский государственный технологический университет

В результате испытаний физико-механическим свойствам серая тротуарная плитка, изготовленная с использованием неорганических отходов ТЭЦ или станций обезжелезивания, соответствует требованиям СТБ 1071-2007 «Плиты бетонные и железобетонные для тротуаров дорог» и СТБ 1152-99 «Плиты тротуарные и камни бортовые бетонные вибропрессованные».

Проведено исследование влияния на процессы структурообразования в тротуарной плитке содержания в исходном сырье неорганических отходов (рис. 3.1, 3.2). С помощью оптического микроскопа «Микромед С-11» проведено исследование микроструктуры образцов плитки.

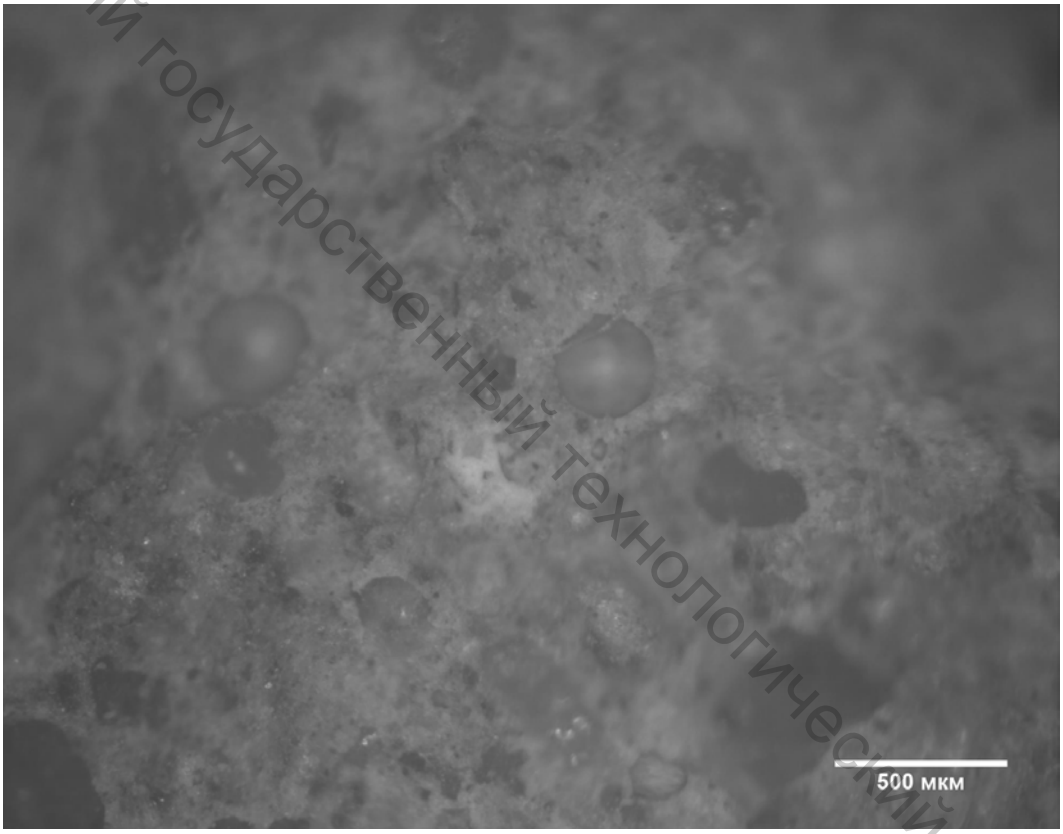


Рисунок 3.1 – Микроструктура образца плитки без добавок осадков техногенных продуктов ХВО ТЭЦ

Витебский государственный технологический университет

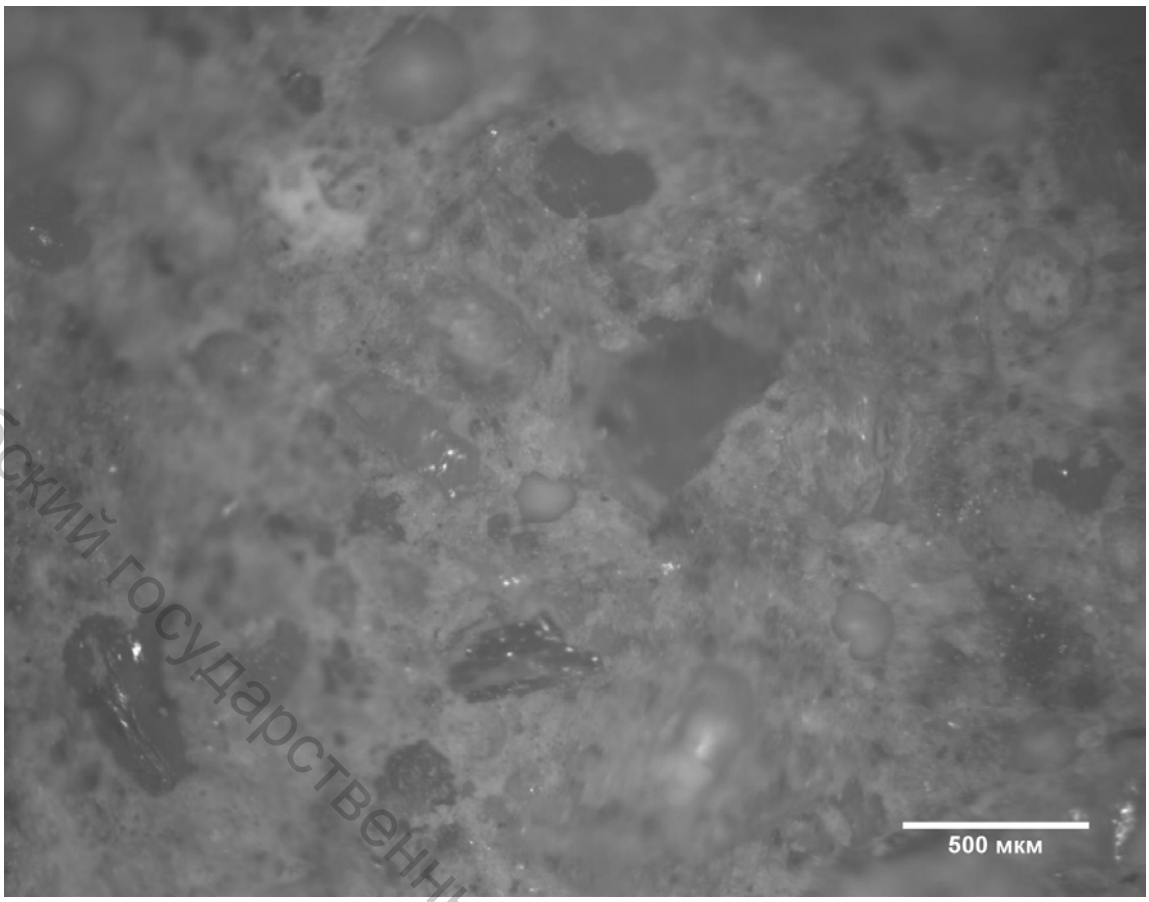


Рисунок 3.2 – Микроструктура образца плитки с добавкой техногенных продуктов ХВО ТЭЦ (процент добавки – 10 %)

Влияние добавки неорганических отходов на процессы структурообразования при производстве плитки зависит от процента вложения этих отходов.

Стадия схватывания занимает небольшой отрезок времени – несколько часов. Время схватывания зависит от температуры окружающей среды. Эталоном считается температура 20 °С – расчетная температура. Она позволяет бетону/цементу схватиться через 2 ч после затворения раствора. Сам процесс схватывания занимает 1 ч. То есть примерно через 3 ч после затворения можно сказать, что бетон/цемент схватился. Но если температура равна 0 градусов, данная стадия занимает 15–20 ч. Да и начало схватывания при нулевой температуре приходится на 6–10-й час после затворения смеси. А вот при высоких температурах картина обратная – пропаривание ЖБИ в специальных камерах позволяет ускорить схватывание до 10–20 мин. На этой стадии можно помешать бетону/цементу окончательно твердеть. Однако чрезмерное затягивание времени вращения негативно сказывается на качественных характеристиках бетона/цемента.

Витебский государственный технологический университет

Стадия твердения бетона наступает после стадии схватывания. В нормативах прописано время твердения 28 суток – это регламентированный срок, позволяющий использовать бетонные изделия. За это время прочность бетона нарастает весьма динамично, а далее увеличение твердости происходит малыми темпами. Это происходит благодаря входящим в состав смеси компонентам, обеспечивающим ее гидратацию.

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 [74, 75].

Эти процессы описываются следующими реакциями:

– для трёхкальциевого силиката $3CaO \cdot SiO_2$ (сокращённо C_3S)

$$2(3CaO{\cdot}SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}H_2O + 3Ca(OH)_2 + 502 Дж/г; \quad (3.1)$$

– для двукальциевого силиката $2CaO \cdot SiO_2$ (сокращённо C_2S):

$$2(2CaO{\cdot}SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + Ca(OH)_2 + 260\ Дж/г; \quad (3.2)$$

– для трехкальциевого алюмината $3CaO \cdot Al_2O_3$ (сокращённо C_3Al):

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O + 867\ Дж/г; \quad (3.3)$$

– для четырёхкальциевого алюмоферрита $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (сокращённо C_3AF):

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}6H_2O + 419\ Дж/г. \quad (3.4)$$

Изучение химических реакций, протекающих при взаимодействии цементного клинкера с водой, связано с большими трудностями. Клинкер состоит из минералов, в различной степени модифицированных твердыми растворами, застывшей жидкой фазы, стекла и т. п., и поэтому условия его твердения иные, чем у отдельных синтезированных в лабораторных условиях минералов. Кроме того, вода в процессе взаимодействия с цементом насыщается переходящей в раствор добавкой продуктов ХВО. При этом наблюдается взаимовлияние отдельных реакций, происходящих при твердении [75].

Витебский государственный технологический университет

Исследование микроструктуры образцов 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 меньше. Дальнейшее увеличение процента вложения отходов приводит к некоторому снижению доли вяжущего компонента в структуре смеси, что проявляется в сжижении прочностных характеристик плитки, а также увеличению процента водопоглощения [76, 77].

3.2 Исследование физико-механических свойств керамического кирпича, изготовленного с использованием техногенных продуктов ХВО

Для исследования физико-механических свойств керамического кирпича, изготовленного с использованием техногенных продуктов в сотрудничестве с ОАО «Обольский керамический завод», изготовлена партия кирпича керамического методом пластического формования с использованием отходов ТЭЦ в соответствии с технологическим регламентом ТР 1-2016 для изготовления кирпича КРО-125/15-25 СТБ 1160-99 [56, 57]. Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18–20 %, из которой формовали кирпич, высушивали кирпич-сырец до влажности 8 %, затем обжигали при температуре 980–1000 ºС [56]. На испытательном комплексе ОАО «Обольский керамический завод» проведены испытания кирпича керамического рядового полнотелого одинарного КРО 150, содержащего от 5 до 20 % (масс.) железосодержащих отходов вместо глины.

Исследования опытной партии керамического кирпича по физико-механическим показателям выполнялись на испытательном комплексе ОАО «Обольский керамический завод». Методика испытаний соответствовала требованиям ТНПА по ГОСТ 7025-91, ГОСТ 8462-85. Результаты проведённых испытаний представлены в таблице 3.3.

Разработанные составы и полученные образцы кирпича также были испытаны по показателям радиационной безопасности в лаборатории Витебского центра стандартизации, метрологии и сертификации. Испытывались следующие образцы: 1 – бой кирпича керамического рядового полнотелого одинарного; 2 – глина, карьер «Заполье»; 3 – пресспорошок (глина порошкообразная); 4 – неорганические осадки химводоподготовки. Испытания проводились при температуре окружающего воздуха 18,9–21,2 ºС; относительной влажности воздуха 63,0–65,2 %; мощности эквивалентной дозы излучения 0,110–0,124 мкЗв/ч; атмосферного давления 100,8 кПа.

Витебский государственный технологический университет

Таблица 3.3 – Результаты испытаний образцов кирпича по физико-механическим показателям

Наименование показателя. Единицы измерения	Нормированное значение	Среднее значение показателей для пяти образцов			
		Содержание отходов (мас. %)			
		0	10	15	20
1 Предел прочности при сжатии, МПа	17,0	15,5	16,5	19,9	15,8
2 Предел прочности при изгибе, МПа	2,5–3,0	2,2	2	2,9	3,2
3 Водопоглощение, %	не менее 8	18	18	16,5	16,8
4 Морозостойкость, циклы	не менее 15	17	19	20	20

Результаты проведенных исследований показали, что удельная активность естественных радионуклидов в образцах составила от (175,4±14,4) Бк/кг до (186,0±14,1) Бк/кг при норме 370 Бк/кг.

В итоге установлено, что все образцы по всем требуемым показателям соответствуют ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» [73].

Результаты проведённых исследований показывают, что добавка осадков химической водоподготовки ТЭЦ в состав керамического кирпича не снижают его физико-механических показателей. В тоже время увеличение процента вложения отходов сначала даёт рост основных физико-механическим показателей, а затем снижение их. Получаемый материал по морозостойкости превосходит обычный керамический кирпич, имеет меньшие значения водопоглощения. Кирпич получается с минимальной влажностью, что уменьшает продолжительность сушки сырца. Кирпич, изготовленный с добавками осадков, обладает стабильной прочностью и высокой морозостойкостью. Образцы кирпича керамического рядового полнотелого одинарного пластического формования с добавлением железосодержащих отходов соответствуют требованиям СТБ 1160-99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия».

На сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (SEOL, Япония) проведен рентгено-флюоресцентный анализ образцов, изучен их химический состав и микроструктура (рис. 3.3, 3.4, табл. 3.4, 3.5). Влияние этих элементов на структурные процессы при производстве керамического кирпича показано на рисунках 3.5, 3.6.

Витебский государственный технологический университет

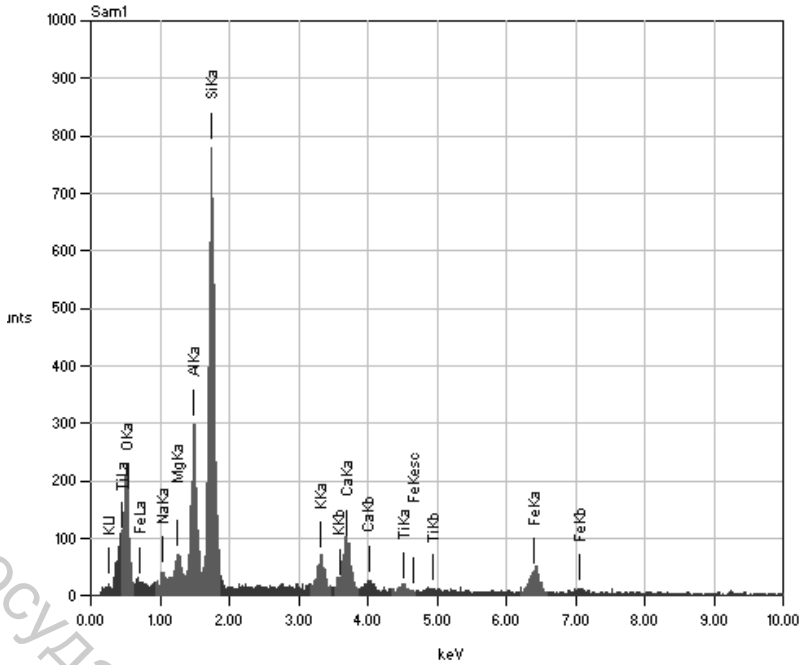


Рисунок 3.3 – Диаграмма рентгено-флюоресцентного анализа образца кирпича стандартного состава

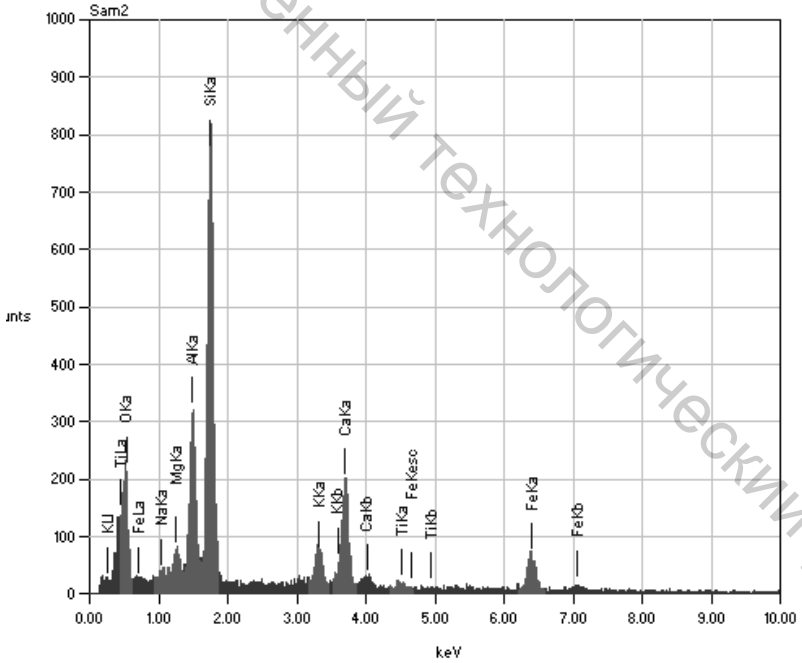


Рисунок 3.4 – Диаграмма рентгено-флюоресцентного анализа образца кирпича, изготовленного из керамической массы с добавкой осадков химводоподготовки ТЭЦ (15 %)

Таблица 3.4 – Оксидный состав образца кирпича стандартного состава, %

Элемент	Мас. %	Оксид	Мас. %
O	45,91		0,00
Na	0,96	Na_2O	1,30
Mg	1,71	MgO	2,84

Витебский государственный технологический университет

Al	9,02	Al_2O_3	17,04
Si	27,75	SiO_2	59,37
K	3,09	K_2O	3,72
Ca	5,06	CaO	7,08
Ti	0,77	TiO_2	1,29
Fe	5,73	FeO	7,37
Всего	100,00		100,00

Таблица 3.5 – Оксидный состав образца кирпича, изготовленного с добавками осадков химводоподготовки в количестве 15 мас. %

Элемент	Мас., %	Оксид	Мас., %
O	44,03		0,00
Na	1,16	Na_2O	1,57
Mg	1,92	MgO	3,19
Al	8,65	Al_2O_3	16,35
Si	24,58	SiO_2	52,57
K	2,88	K_2O	3,46
Ca	8,73	CaO	12,21
Ti	0,73	TiO_2	1,22
Fe	7,32	FeO	9,42
Всего	100,00		100,00

Витебский государственный технологический университет

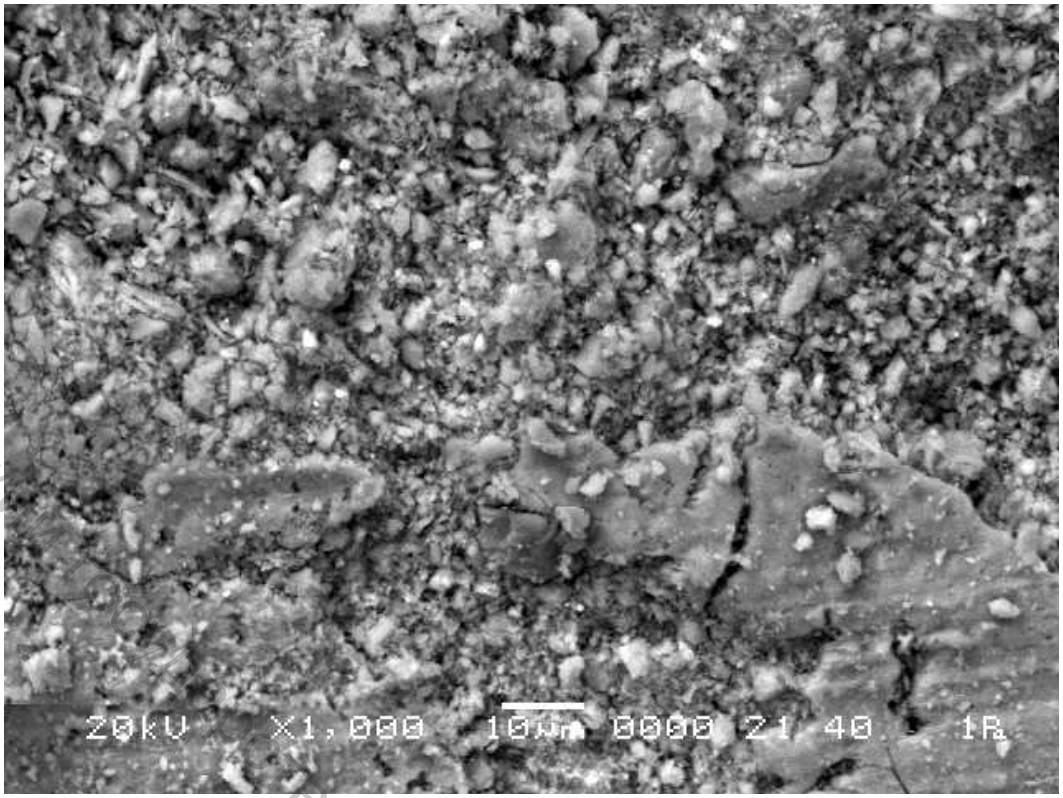


Рисунок 3.5 – Микроструктура образца кирпича, изготовленного из керамической массы стандартного состава (увеличение в 1000 раз)

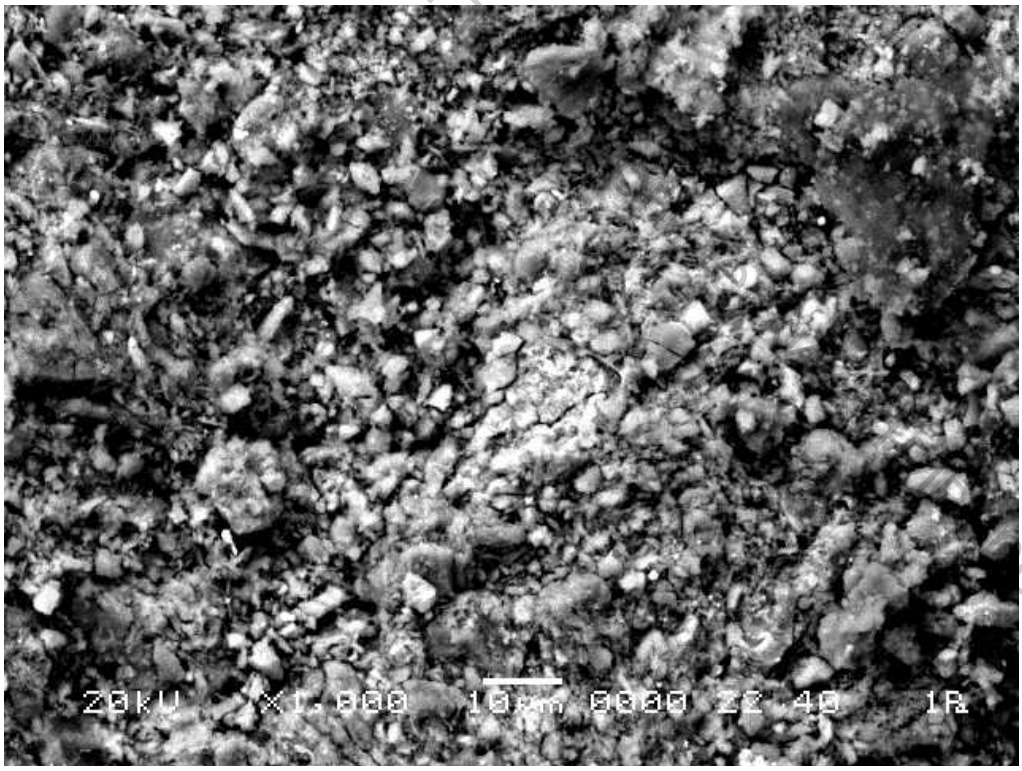


Рисунок 3.6 – Микроструктура образца кирпича, изготовленного из керамической массы состава с добавкой осадков химводоподготовки (15 %), (увеличение в 1000 раз)

Витебский государственный технологический университет

По данным оптической микроскопии структура образцов (стандартного состава и с добавлением отходов химводоподготовки) показывает наличие относительно крупных включений (рис. 3.5, 3.6), находящихся в мелкозернистой спеченной основной массе (матрице) кирпича. Добавление отходов в состав способствует формированию более равномерной гранулированной структуры (рис. 3.6). Данный факт может свидетельствовать о снижении температуры плавления и появления расплава, что привело к процессам кристаллизации минералов из расплава. Увеличение содержания кальцита приводит к увеличению количества жидкой фазы и возможно содержания стеклофазы $R_2O \cdot R_2O_3 \cdot nSiO_2$ [9].

С увеличением процента содержания отходов снижается содержания SiO_2 (47,7 и 39,3 мас. % соответственно по составу 1 и 2) и увеличивается содержания FeO (12,5 и 15,2 масс. % соответственно). Снижение содержания SiO_2 связано с фазовыми превращениями в процессе спекания. Основными фазовыми превращениями в оксидах SiO_2 являются полиморфные переходы α-β–кварц при температуре 575 °С. Полиморфные и фазовые превращения в силикатах начинаются при температурах 500–550 °С, при этом каолинит теряет кристаллизационную воду (энергоемкий процесс), превращается в метакаолинит (промежуточную стадию при переходе от каолинита к высокотемпературным кристаллическим решеткам). Al_2O_3 в исследованном диапазоне температур вступает в твердофазную реакцию с образованием анортита. Особенность процессов фазообразования в глине связана с переходом железистых соединений при температурах 900–950 °С в гематит Fe_2O_3 с экзотермическим эффектом, способствуя локальному разогреву керамической массы и активации процессов спекания. Предположительно, оксиды железа и железистых соединений растворяются в стеклофазе [9, 78].

Кальцит при температуре около 900 °С разлагается с образованием оксида кальция CaO и CO_2. Этот эндотермический процесс совпадает по температуре с дегидратацией каолинита и, согласно диаграмме фазовых состояний системы CaO – SiO_2 [9, 79], в температурном диапазоне 800–930 °С образуются метасиликат кальция ($CaSiO_3$), трехкальциевый силикат ($Ca_3Si_2O_7$) и ортосиликат кальция (Ca_2SiO_4). Согласно исследованиям, проведенным авторами работы [80], кристаллизация анортита в глине с высоким содержанием кальцита начинается со значительным экзотермическим эффектом при температуре около 840 °С. Выделяемая при этом энергия способствует дегидратации каолинита и диссоциации $CaCO_3$.

Добавление осадков химводоподготовки в состав исходного сырья позволяет снизить температурный режим обжига с 1050–1080 °С стандартного состава до 980–1000 °С разработанного (по данным ОАО «Обольский керамический завод»). При использовании этих отходов

Витебский государственный технологический университет

только в качестве отощающих добавок в составе глинистого сырья осадки химической химводоподготовки наиболее эффективны при максимальном размере зёрен [81].

3.3 Исследование содержания техногенных продуктов ХВО в составе керамической смеси

Как уже упоминалось выше, добавка осадков химической водоподготовки ТЭЦ в состав керамического кирпича не снижают его физико-механических показателей. В то же время увеличение процента вложения отходов сначала даёт рост основных физико-механическим показателей, а затем снижение их. Вследствие этого перед нами появилась необходимость определить диапазон оптимального содержания осадков химводоподготовки в составе керамической массы.

Сущность проведения экспериментальных исследований заключалась в определении рациональных значений составляющих компонентов керамической массы. Во многих случаях при управлении качеством продукции некоторые решения базируются на результатах многократного эксперимента. К нему прибегают при определении наиболее эффективных значений, обеспечивающих лучшие показатели качества продукции. Стратегия эксперимента заключается в получении математической модели исследуемого объекта или физического явления в условиях помех со стороны неизвестных или малоизученных факторов оптимизации управляемого процесса с использованием методов последовательного поиска оптимума и оценки эффективности каждого этапа исследования. В задачу планирования такого эксперимента входит:

– выбор необходимых для эксперимента опытов, то есть построение матрицы планирования;

– выбор методов математической обработки результатов эксперимента.

Матрица планирования эксперимента представляет собой таблицу, в которой указаны значения уровней факторов в различных сериях опытов. Эксперимент, реализующий все возможные неповторяющиеся комбинации уровней исследуемых факторов, называется полным факторным экспериментом. Он применяется для получения регрессионной многофакторной модели при исследовании локального участка факторного пространства [82]. Модель полинома второго порядка имеет вид

$$У_R = b_0 + \sum_{i=1}^{M} b_i x_i + \sum_{\substack{i=j=1 \\ i \neq j}}^{M} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{M} b_{ij} x_i^2 . \qquad (3.5)$$

Витебский государственный технологический университет

При подготовке исследований по оптимизации соотношения между отходами и глиной в составе асфальтобетонной смеси поставлена следующая задача: определить наиболее рациональные значения содержания неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, обеспечивающие требуемые физико-механические свойства кирпича керамического методом пластического формования с использованием отходов ТЭЦ КРО-125/15-25.

Таблица 3.6 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Наименование входного фактора	Обозначение	Уровни варьирования			Интервал варьирования
		–1	0	+1	
Глина, %;	X_1	95	85	75	10
Содержание техногенных продуктов ХВО, %.	X_2	5	15	25	10

В качестве выходных параметров были использованы следующие показатели:

Y1 – предел прочности при сжатии, Мпа;

Y2 – предел прочности при изгибе, МПа;

Y3 – водопоглощение, %;

Y4 – морозостойкость, циклы.

Проводился полнофакторный эксперимент, реализующий все возможные комбинации варьирования входных параметров [82].

В результате проведения эксперимента в соответствии с матрицей были разработаны 9 вариантов составов керамической смеси. Матрица планирования и численные значения выходных показателей представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Матрица планирования и значения выходных параметров эксперимента

	X1	X2	Y1	Y2	Y3	Y4
1	-1	-1	15,0	1,5	17,0	19,0
2	-1	1	15,2	1,7	17,5	18,3
3	-1	0	16,0	2,0	16,7	19,0
4	1	-1	12,5	2,1	17,2	17,8
5	1	1	18,8	1,6	17,0	18,0
6	1	0	15,8	2,5	16,5	18,5
7	0	-1	16,5	2,3	17,1	19,0
8	0	1	18,7	2,2	17,2	19,2
9	0	0	19,9	2,9	16,5	20,0

Витебский государственный технологический университет

Результаты, полученные в ходе проведения эксперимента, обрабатывались с использованием программы «Statistica for Windows» [83].

Значимость коэффициентов регрессии определялась с помощью критерия Стьюдента

$$t_R = \frac{[A_i]}{S(A)}, \tag{3.6}$$

где t_R – критерий Стьюдента; $[A_i]$ – коэффициенты регрессии; $S(A)$ – среднее квадратичное отклонение коэффициента регрессии.

Расчетное значение сравнивалось с табличным (t_m). Если $t_R > t_m$, то коэффициент регрессии считался значимым. Иначе коэффициент регрессии приравнивался к нулю, и соответствующий ему фактор исключался из уравнения.

В результате удаления незначимых коэффициентов регрессии получены следующие математические модели зависимости выходных параметров от входных факторов, а также поверхности отклика представлены на рисунках 3.7–3.10.

Проведя анализ полученных моделей, можно сделать следующие выводы:

– на предел прочности при сжатии влияние оказывает содержание техногенных продуктов ХВО в составе керамической массы;

– на предел прочности при изгибе влияние оказывает также содержание техногенных продуктов ХВО в составе керамической массы;

– на водопоглощение оказывает влияние в равной степени, как содержание отходов, так и количество глины;

– на морозостойкость также в равной степени оказывает влияние, как содержание отходов, так и содержание глины.

Для получения оптимальных значений процента вложения неорганических отходов используем метод совмещения графиков зависимостей основных критериев оптимизации (в данном случае к ним относятся прочности при сжатии, п предел прочности при изгибе, водопоглощение) от входных факторов (X_1, X_2). Для этого совмещаем графики зависимости для моделей предела прочности при сжатии, предела прочности при изгибе, водопоглощения, так как именно эти показатели наиболее полно отражают физико-механические свойства керамического кирпича (рис. 3. 7).

Витебский государственный технологический университет

N=9	Model: y1=a0+a2*x2+a12*x1*x2+a11*x1*x1 (11) Dep. var: Y1 Loss: (OBS-PRED)**2 Final loss: 4,584166667 R= ,94435 Variance explained: 89,180			
	a0	a2	a12	a11
Estimate	18,36667	1,450000	1,525000	-2,81667
Std.Err.	0,55282	0,390904	0,478757	0,67706
t(5)	33,22353	3,709355	3,185332	-4,16011
p-level	0,00000	0,013864	0,024392	0,00882

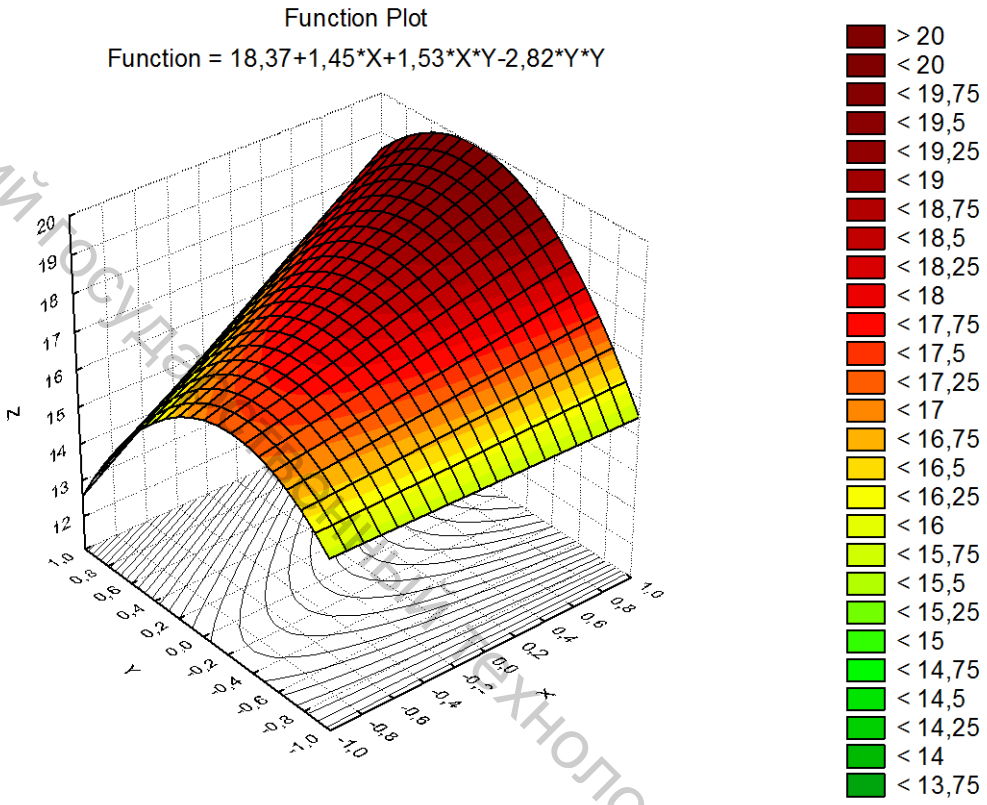


Рисунок 3.7 – Математическая модель и поверхность отклика зависимости предела прочности при сжатии от содержания техногенных продуктов ХВО и глины в составе керамической массы

Витебский государственный технологический университет

N=9	Model: y2=a0+a1*x1+a11*x1*x1+a22*x2*x2+a12*x1*x2 (11) Dep. var: Y2 Loss: (OBS-PRED)**2 Final loss: ,055277778 R= ,98289 Variance explained: 96,606				
	a0	a1	a11	a22	a12
Estimate	2,84444	0,166667	-0,56667	-0,56667	-0,17500
Std.Err.	0,08762	0,047992	0,08312	0,08312	0,05878
t(4)	32,46298	3,472794	-6,81706	-6,81706	-2,97730
p-level	0,00001	0,025519	0,00242	0,00242	0,04085

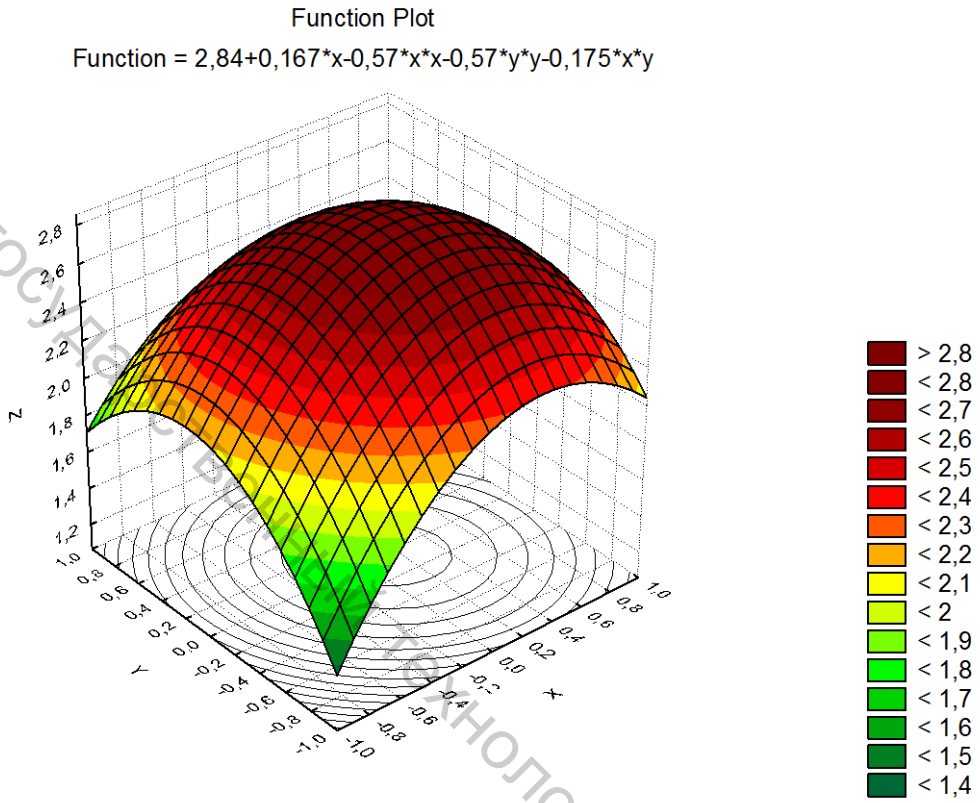


Рисунок 3.8 – Математическая модель и поверхность отклика зависимости предел прочности при изгибе от содержания техногенных продуктов ХВО и глины в составе керамической массы

Витебский государственный технологический университет

N=9	Model: Y3=a0+a1*x1+a2*x2+a12*x1*x2+a22*x2*x2 (11) Dep. var: Y3 Loss: (OBS-PRED)**2 Final loss: ,005766677 R= ,99677 Variance explained: 99,354				
	a0	a1	a2	a12	a22
Estimate	16,5766	-0,08336	0,066670	-0,17502	0,59001
Std.Err.	0,0219	0,01550	0,015501	0,01898	0,02685
t(4)	756,1786	-5,37784	4,301019	-9,21914	21,97549
p-level	0,0000	0,00578	0,012635	0,00077	0,00003

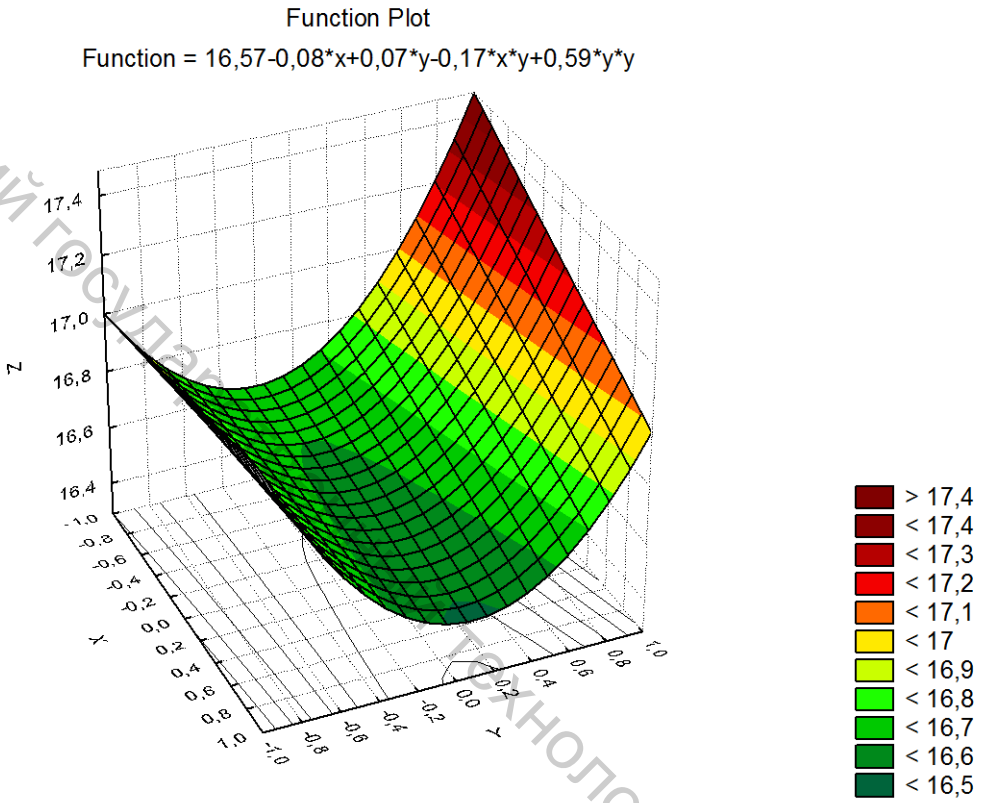


Рисунок 3.9 – Математическая модель и поверхность отклика зависимости водопоглощения от содержания техногенных продуктов ХВО и глины в составе керамической массы

Витебский государственный технологический университет

N=9	Model: y4=a0+a1*x1+a11*x1*x1+a22*x2*x2 (11) Dep. var: Y4 Loss: (OBS-PRED)**2 Final loss: ,386111111 R= ,94612 Variance explained: 89,514			
	a0	a1	a11	a22
Estimate	19,81111	-0,33333	-0,96667	-0,61667
Std.Err.	0,20713	0,11345	0,19650	0,19650
t(5)	95,64757	-2,93821	-4,91950	-3,13830
p-level	0,00000	0,03232	0,00440	0,02572

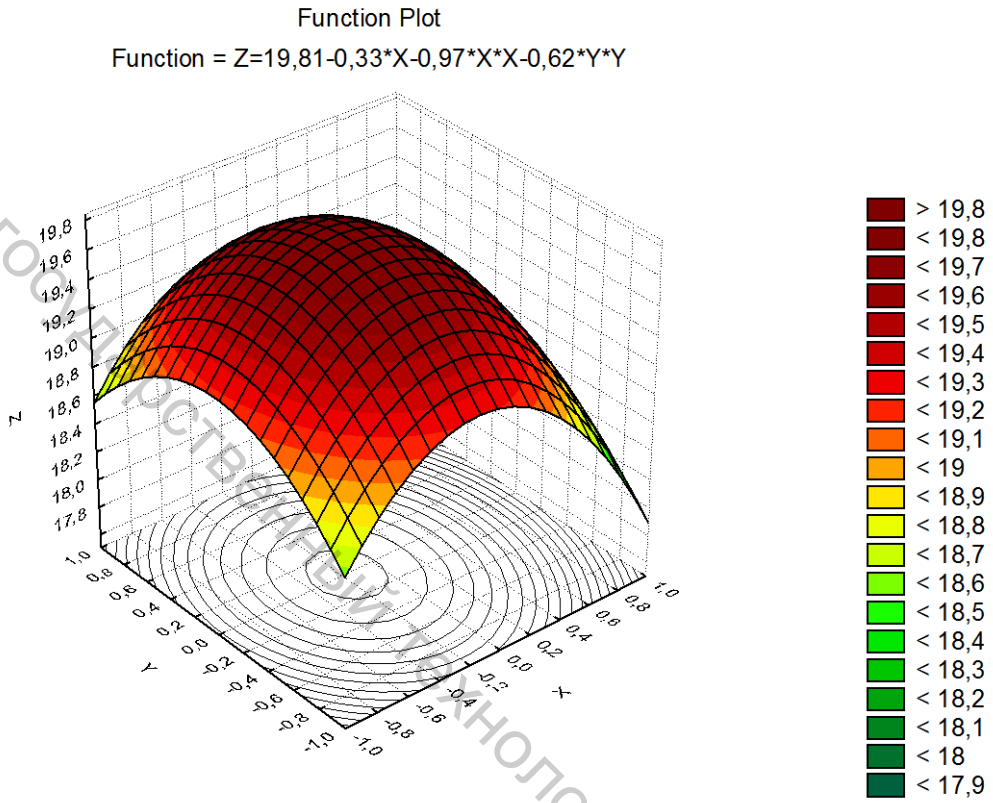


Рисунок 3.10 – Математическая модель и поверхность отклика зависимости морозостойкости от содержания техногенных продуктов ХВО и глины в составе керамической массы

Витебский государственный технологический университет

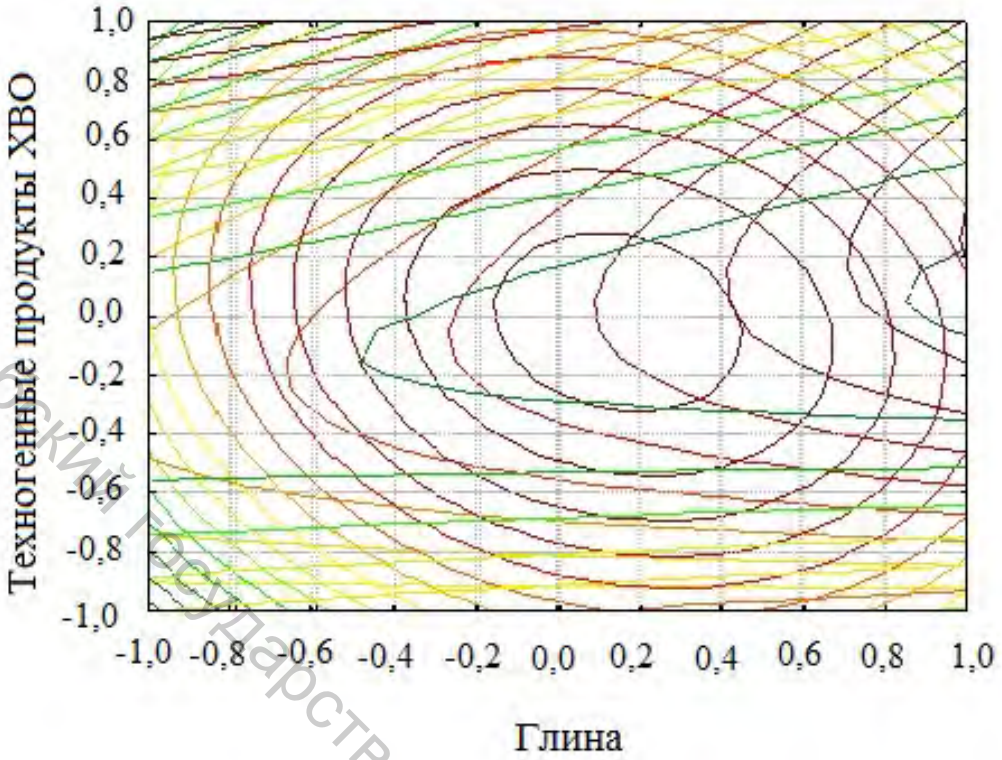


Рисунок 3.11 – Совмещенный график зависимости критериев оптимизации от входных факторов

Анализируя совмещенный график зависимости критериев оптимизации от входных факторов и учитывая ограничения, наложенные на них, получаем следующую область рациональных значений содержания неорганических отходов и глины в составе керамической массы:

1) X_1 (содержание глинистого сырья) находится в пределах от –0,8 до 1,0 в кодированных значениях, что в натуральных единицах составляет от 92 до 75 %;

2) X_2 (содержание техногенных продуктов ХВО) находится в пределах от –0,8 до 0,8 в кодированных значениях, что в натуральных единицах составляет от 8 до 22 %.

Унифицируя данные значения, получаем следующие оптимальные значения содержания глинистого сырья и неорганических отходов в составе керамической массы: $X_1 = 85$ %; $X_2 = 15$ %.

Витебский государственный технологический университет

3.4 Исследование возможности модифицирования технологических свойств техногенных продуктов ХВО при использовании в изделиях строительного назначения

Под механической активацией (механоактивацией) обычно понимают обработку порошкообразных материалов или пульп в энергонагруженных аппаратах, сопровождающуюся изменением энергии кристаллической решетки обрабатываемого материала, которая может быть связано с образованием различных дефектов структуры (дислокаций, вакансий), растворов внедрения или новых поверхностей раздела. Проведение механической активации в мельницах – наиболее распространенная операция в механохимии. Это обусловлено, во-первых, относительной простотой проведения обработки и, во-вторых, мельница – наиболее распространенный аппарат для осуществления механического воздействия на вещество [84].

Механохимические технологии базируются на физико-химических явлениях, имеющих место в процессе интенсивных механических воздействий на порошковые системы. В современных технических средствах механохимии – механохимических мельницах-активаторах развиваются высокие (в сотни м/сек) скорости соударения мелющих тел и обрабатываемого материала и создаются сверхвысокие (10^{10} Па) давления в точках их контакта, наблюдаются локальные «температурные вспышки», отмечается волновое и корпускулярное излучения. Использование планетарно-центробежных (двуосных) мельниц-активаторов позволяет осуществить:

– быстрое и сверхтонкое измельчение хрупких кристаллических веществ;

– уменьшение на 150–200 °С температуры спекания;

– синтез новых материалов с улучшенными свойствами, существенное улучшение механических и электрических характеристик изделий, изготовленных из электронной керамики (электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и др.) [84].

Технологии механической активации для осадков химводоподготовки ТЭЦ (код 8410500) теплоэлектроцентралей могут быть интегрированы в технологический процесс изготовления кирпича керамического методом пластического формования [84].

Были проведены исследования по установлению возможности модификации свойств неорганических отходов химической водоподготовки (осадков химводоподготовки код 8410500) ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» с помощью механической активации. Для этого использовали сухую сыпучую крупнодисперсную смесь с размером частиц 0,2–1,5 мм техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» желто-коричневого цвета. Образцы высушены

Витебский государственный технологический университет

при нормальных условиях и дополнительной термической обработке не подвергались. Механическую активацию проводили в планетарной шаровой мельнице Активатор 2S (пр-во ЗАО «Активатор», г. Новосибирск) в воздушной атмосфере с водяным охлаждением барабанов (рис. 3.12). Скорость вращения барабанов – 1132 об/мин при соотношении частот вращения планетарного диска и барабанов 1:2. Масса стальных шаров диаметром 8 мм – 400 г, масса активируемой смеси – 60 г. Длительность обработки составляла 5–20 мин.

Рисунок 3.12 – Планетарная шаровая мельница Активатор-2S

Неорганические отходы в количественном отношении 5, 10 и 15 мас. % добавляли в состав шихты для изготовления образцов керамического кирпича. Основа шихты – глинистая порода светло-коричневого цвета месторождения «Заполье», оксидный состав которой рассмотрен в разделе 2.2. Образцы керамического кирпича изготовили методом пластического формования под давлением 25 МПа при влажности шихты 20–24 % и температуре обжига 1000 ˚С. Данный режим выбран с учетом традиционных способов формования строительного кирпича. Методика определения фазового состава описана в разделе 1.2.

Витебский государственный технологический университет

При механической активации в течение 20 мин изменения фазового состава по данным РФА не происходило. На дифрактограмме (рис. 3.13) отмечается снижение в 2 раза интенсивности пиков кальцита и их уширение в 2,5 раза. Так, значение полной *ширины* на уровне половинной амплитуды (*FWHM)* пика кальцита у исходного образца составляет *FWHM (104)* = 0,155˚, а после 20 мин МА FWHM (104) = 0,383˚.

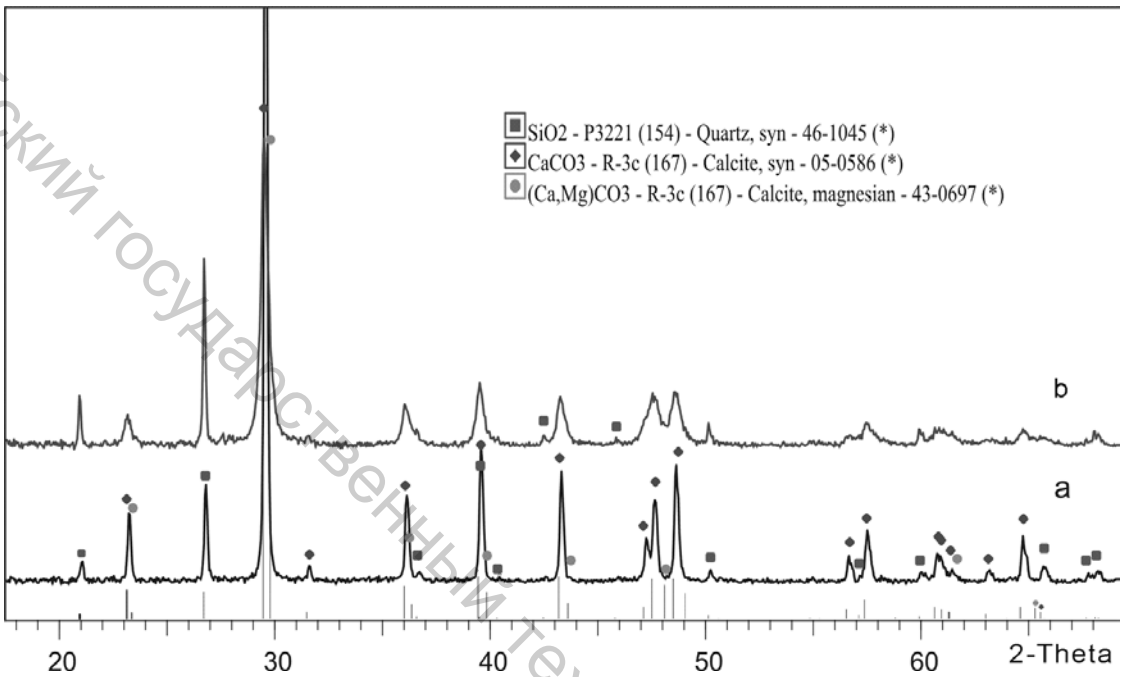


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы исходного образца техногенных продуктов ХВО ТЭЦ «Южная» (а) и механоактивированного с длительностью 20 мин (б)

Этот эффект может быть обусловлен как уменьшением размера кристаллитов, так и увеличением уровня микронапряжений, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 3.7). Так, при механической активации с длительностью 20 мин происходит значительное измельчение крупных зерен кальцита до размера кристаллитов L_{CaCO3}=29 нм, а уровень микронапряжений кальцита возрастает с e_G = 0.2343 до e_G = 0.5134. При этом интенсивность пиков кварца, наоборот, с увеличением длительности обработки увеличивается, например, для пика (101) в 2,5 раза по отношению к необработанному, а значение FHWM (101) уменьшается с 0,172˚ до 0,132˚. По данным рентгеноструктурного анализа и через 20 мин механической активации размер кристаллитов кварца остается достаточно большой (более 200 нм), что не позволяет его достоверно определить, а уровень микронапряжений для кварца наоборот снижается с e_G = 0.4250 до e_G = 0.1619, что может свидетельствовать о

Витебский государственный технологический университет

снижении уровня его дефектности. Параметры решетки фазы кварца также изменяются незначительно (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Микроструктурные параметры кальцитовых отходов химводоподготовки ТЭЦ «Южная» до и после механической активации

	По PDF-2	Исходный	Механоактивация 20 мин
Кварц SiO_2	a = 4.9134 Å c = 5.40524 Å	a = 4.915(3) Å c = 5.407(1) Å L > 200 nm e_G = 0.4250	a = 4.915(8) Å c = 5.407(8) Å L > 200 nm e_G = 0.1619
Кальцит $CaCO_3$	a = 4.989 Å c = 17.062 Å	a = 4.988(2) Å c =17.060(1) Å L > 200 nm e_G = 0.2343	a = 4.984(1) Å c = 17.040(9) Å L = 29.40 nm e_G = 0.5134

Наличие карбоната кальция в образцах неорганических отходов в модификации кальцита подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 3.14). Кальцит – пространственная группа R-3c, фактор-группа D_{3d}, группа позиционной симметрии иона CO_3 – D_3(32). ИК-спектр кальцита включает две сильные полосы поглощения валентных колебаний 714 см$^{-1}$ (ассиметричные $\nu_{4ассим}$) и 872 см$^{-1}$ (симметричные $\nu_{2сим.}$), очень сильную, широкую полосу 1408 см$^{-1}$ ($\nu_{3\ ассим}$), а также полосы 1793 см$^{-1}$, 2510 см$^{-1}$ [85]. Другая часть полос связана с диоксидом кремния. Валентные колебания *Si-O-Si* этих группировок на ИК-спектре отражаются в виде сильной по интенсивности полосы 1037 см$^{-1}$. Присутствие каркасных структур *Si-O-Si* кристаллического кварца в образцах идентифицируется по наличию полосы поглощения в области 1085–1105 см$^{-1}$. Полосы поглощения 778 и 795 см$^{-1}$ характерны для валентных колебаний *Si-O-Si* (ν симметричные) в тетраэдре SiO_4 [86].

Отличительным свойством кремнезёма является то, что частицы, как правило, содержат на поверхности гидроксильные группы у атомов кремния (свободные силанольные группы), силанольные группы, связанные взаимными водородными связями, а также сорбированные молекулы воды [86]. Наличие гидроксильных групп и абсорбционной воды в составе образца неорганических отходов подтверждается наличием на ИК-спектре деформационных колебаний ОН-групп при 1625 см$^{-1}$. Валентное колебание ОН-групп молекул воды наблюдается в виде сильной широкой полосы поглощения 3200–3750 см$^{-1}$.

Витебский государственный технологический университет

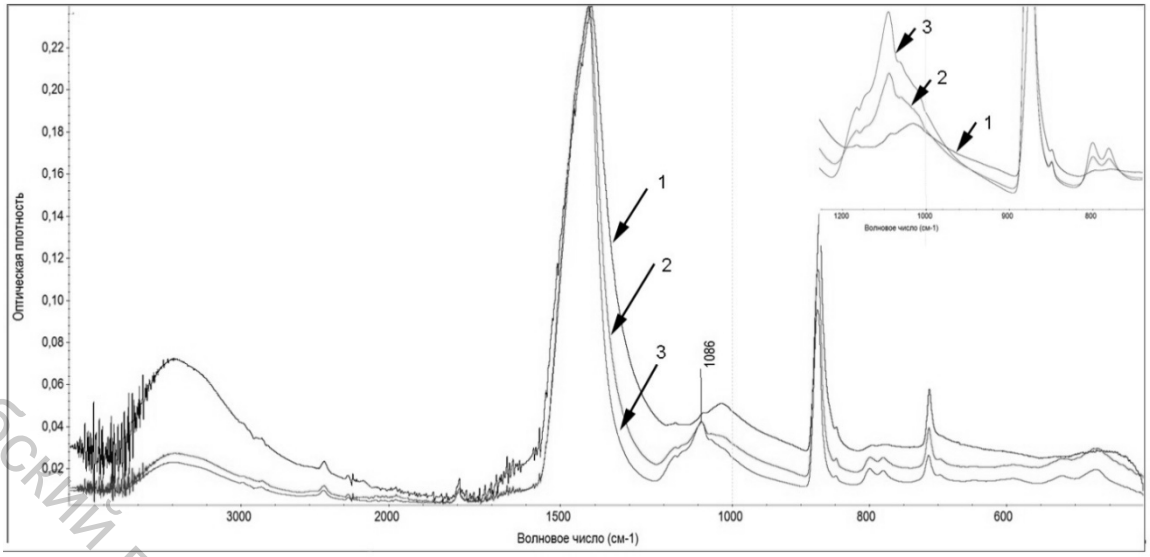


Рисунок 3.14 – ИК-спектр образцов кальцитовых неорганических отходов ТЭЦ «Южная» до (1) и после механической активации с длительностью 5 мин (2) и 20 мин (3) в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$

Механическая активация с длительностью до 20 мин не оказывает значимого влияния на полосы поглощения кальцита, но оказывает влияние на структурные изменения диоксида кремния. С увеличением длительности механической активации происходит снижение интенсивности полос поглощения гидроксильных ОН-групп молекул воды при волновых числах 1625 и 3385 см$^{-1}$. Одновременно с этим интенсивность полос поглощения *Si-O-Si* 778, 795 см$^{-1}$ и 1086 см$^{-1}$ увеличивается, а широкая полоса перемещается в коротковолновую сторону 1000–1200 см$^{-1}$. Вероятно, структурные изменения связаны с уменьшением содержания абсорбционной воды.

Как известно, в силикатах элементарная структурная единица - это тетраэдр SiO_4, в котором атомы кислорода образуют мостиковые *Si-O-Si* или немостиковые связи *Si-O* [85, 87]. Наличие в исходном образце без механической активации полос поглощения в интервале 900 –1000 см$^{-1}$ обусловлено валентными ν колебаниями немостиковых связей *Si-O* [8811]. Невысокая интенсивность и «размазанность» пика свидетельствует как об аморфном состоянии диоксида кремния, так и небольшого его содержания в пробе. Каркасным структурам SiO_2 и аморфного кремнезема соответствуют полосы в диапазоне 1085–1105 см$^{-1}$.

Увеличение длительности механической активации до 20 мин приводит к смещению полосы поглощения в область 1100 см$^{-1}$, при этом ширина пика сужается, а интенсивность увеличивается. Возрастает и интенсивность полос 778 и 795 см$^{-1}$, что связано с увеличением количества каркасных структур.

Витебский государственный технологический университет

Можно предположить, что механическая активация способствует как гомогенизации состава смеси, так и формированию каркасных структур. Согласно традиционным представлениям, реакционная способность силикатов снижается при переходе от островных структур к каркасным. Данный факт объясняется различным в них содержанием немостиковых связей, что особенно имеет значение для получения известково-кремнеземистых связующих [89]. Можно предположить, что увеличение немостиковых связей в кварц-кальцитной системе в условиях интенсивных ударно-сдвиговых воздействий возможно только после обработки с длительностью более 20 мин. В то же время можно ожидать, что механическая активация кальцитовых отходов будет способствовать увеличению реакционной способности кальцита и увеличению интервала спекания, а активация кварца – связыванию воды.

Витебский государственный технологический университет

ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ В ЛАКОКРАСОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Республика Беларусь не имеет собственного производства железосодержащих пигментов, а потребность в них превышает 5000 тонн/год. В связи с возникшей проблемой замены импортного сырья и создания ресурсосберегающих технологических процессов появляется необходимость разработки технологии получения пигментов на базе дешевого местного сырья. На основе техногенных продуктов станций обезжелезивания можно получить железосодержащие пигменты и пигменты-наполнители с широкой цветовой гаммой [62, 63, 90]. Более подробно этот вопрос был рассмотрен в п. 2.2 представленной работы.

В настоящее время для отделки фасадов зданий применяются фасадные краски отечественного производства (силикатные, полимерцементные, полихлорвиниловые) или импортные фасадные краски. Фасадные краски должны обладать как декоративными, так и защитными свойствами, надежно предохраняющими строительные материалы от разрушающего действия кислотных дождей. Для отделки фасадов находят применение дешевые бесполимерные краски на основе минеральных связующих, например, известковая, цементная, силикатная. Эти краски имеют ряд недостатков: невысокие деформационные и декоративные свойства, качество и атмосферостойкость покрытий сильно зависят от условий их нанесения. Также распространено применение красок с высоким содержанием полимеров: кремнийорганических, нефтеполимерных. Недостатком этих красок являются низкая паропроницаемость и высокая стоимость, обусловленная большим содержанием наиболее дорогостоящего компонента краски – полимерного связующего [63, 91].

За последние пятнадцать лет во многих странах наблюдается устойчивая тенденция роста потребления отделочных составов на основе акриловых смол. Их структура обеспечивает хорошую химическую, свето- и влагостойкость. В России в НИИ Главмосстроя разработана краска для отделки фасадов «Виана» (ТУ 400-2-203-83) на основе смолы «Виакрил» (австрийская фирма «Вианова»), имеющая высокие физико-механические свойства, долговечность, декоративность. Кроме того, используются известные югославские составы «Халиофос», «Пластизан-Супер» [92].

Фасадные краски представляют собой сложные системы, в состав которых входят пленкообразователи, пластификаторы, наполнители, растворители, пигменты, поверхностно-активные вещества. В качестве пленкообразующих веществ применяются алкидные, мочевино-формальдегидные, эпоксидные смолы; сополимеры стирола и акриловой кислоты, сополимеры винилхлорида. В основном

Витебский государственный технологический университет

используются линейные полимеры или полимеры с небольшим разветвлением. Пленкообразующие вещества должны обладать хорошей растворимостью в органических растворителях, совместимостью с пластификаторами, наполнителями, способностью к образованию покрытий с заданными защитными и декоративными свойствами [93, 94].

С использованием неорганических железосодержащих отходов водонасосных станций разработаны составы двух новых фасадных красок – на основе полистирола и сополимера акрилонитрила и винилхлорида [93, 94].

Витебский государственный технологический университет

4.1 Фасадная краска на основе полистирола «ПС»

Краска на основе полистирола «ПС» представляет собой суспензию пигментов и наполнителей (отходов станций обезжелезивания) в растворе полистирола с добавками пластификатора и поверхностно-активного вещества. Краска предназначена для окрашивания оштукатуренных, бетонных и кирпичных поверхностей, фасадов зданий, а также деревянных поверхностей. Краска наносится кистью, валиком, методами безвоздушного и пневматического распыления [63]. Краска «ПС» должна соответствовать техническим требованиям и нормам, приведенным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Показатели фасадной краски «ПС»

Наименование показателя	Значение параметра
1	*2*
Цвет и внешний вид пленки	Однородная глубоко матовая пленка. Цвет пленки эмали должен соответствовать эталону колеров
Массовая доля нелетучих веществ	40,0–50,0 %
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 с диаметром 4 мм при температуре 20±2 °С	45,0–65,0 с
Степень дисперсности, не более	130,0 мкм
Время высыхания до степени 3 при температуре 20±2 °С, не более	2,0 час
Плотность сухой пленки	1,18–1,22 г/см3
Плотность краски	1,15–1,20 г/см3
Эластичность пленки при изгибе, не менее	10,0 мм

Окончание таблицы 4.1

1	*2*
Укрывистость высушенной пленки, не более: для белой краски, для цветных красок	 140,0 г/м2 110,0 г/м2
Стойкость пленки к статическому действию воды при температуре 20±2 °С, не менее	8,0 час

Функциональная схема получения фасадной краски «ПС» показана на рисунке 4.1, технологическая схема – на рисунке 4.2.

Разработан технологический регламент изготовления фасадной краски «ПС» (рис. 4.2). Диспергирование пигментов и 50 %-го раствора ПАВ производится в шаровых мельницах 1, 2, 3 в течение 4 часов. Число шаровых мельниц устанавливается по числу цветов. Для диспергирования применяется шаровая мельница мокрого помола.

Мельница на 1/3 заполняется керамическими шарами – базальтовыми, диабазовыми, уралитовыми, фарфоровыми – примерно 15 кг шаров для мельницы объемом 50 л и 30 кг шаров для мельницы объемом 100 л. Из оставшегося объема мельница заполняется компонентами на 3/4, так как большее заполнение приводит к затруднению диспергирования. За один цикл можно приготовить 25 л или 29 кг краски в мельнице объемом 50 л и 58 кг или 50 л краски в шаровой мельнице объемом 100 л [63].

В качестве растворителя полистирола целесообразно использовать каменноугольный или нефтяной сольвент. Можно применять смешанный растворитель, состоящий из 50 объёмных процентов ксилола и 50 объёмных процентов уайт-спирита из 50 % ксилола и 50 % уайт-спирита. Смешанный растворитель готовится в герметичной емкости 14 объёмом 2–3 м^3. Сначала в емкость заливается уайт-спирит, а затем ксилол. Принудительное перемешивание растворителей не обязательно. Температура в емкости должна быть в пределах 18–25 °С. При получении краски для внутренних работ, в качестве растворителя полистирола необходимо использовать смесь 50 % бутилацетата и 50 % растворителя РС-2 вследствие того, что этот смешанный растворитель мало токсичен [63].

Витебский государственный технологический университет

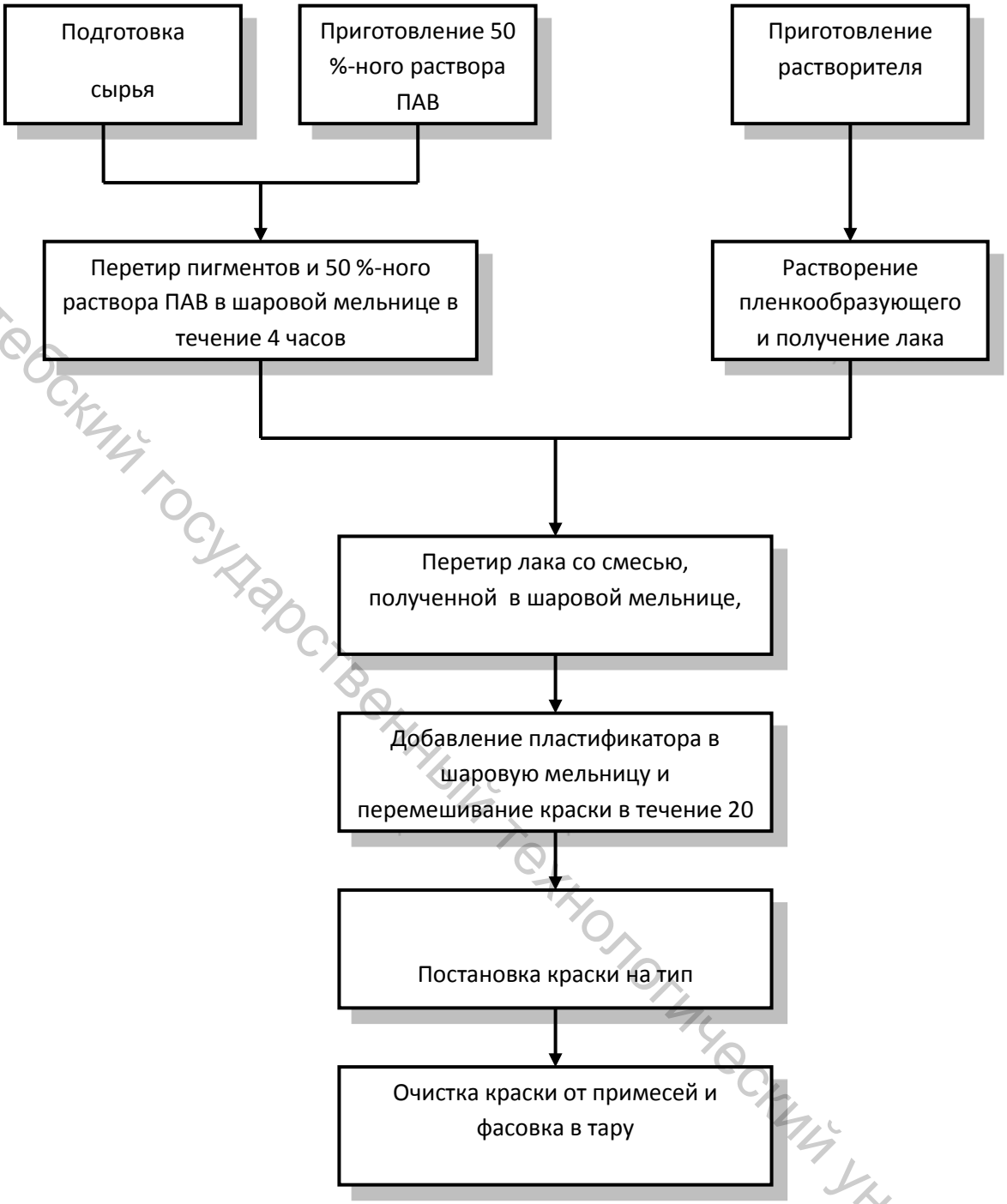


Рисунок 4.1 – Стадии технологического процесса производства фасадной краски «ПС»

Витебский государственный технологический университет

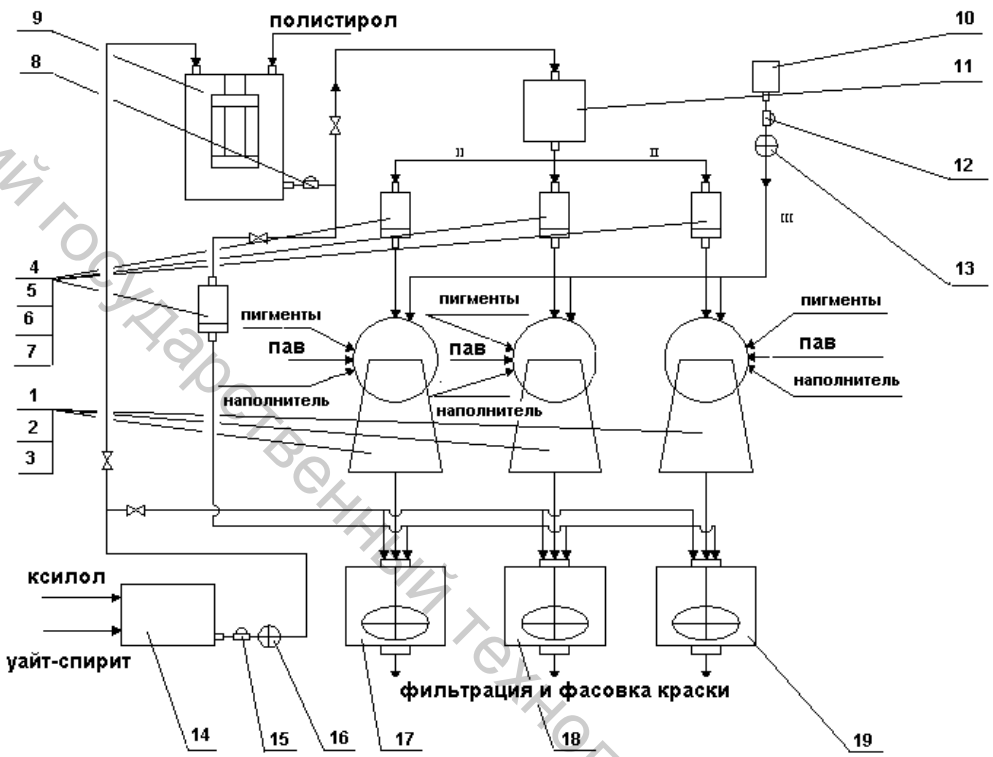


Рисунок 4.2 – Технологическая схема получения фасадной краски «ПС»:
1, 2, 3 – шаровые мельницы, устанавливаемые по числу цветов; 4, 5, 6, 7 – жидкостный счетчик для лака; 8 – насос; 9 – реактор для получения лака; 10 – емкость с дибутилфталатом; 11 – накопительная емкость для лака; 12 – насос; 13 – жидкостный счётчик для дибутилфталата; 14 – емкость для смешанного растворителя; 15 – насос; 16 – жидкостный счётчик для растворителя; 17,18,19 – емкости для постановки краски на «тип»

Витебский государственный технологический университет

Приготовление лака производится в реакторе 9, объёмом 1–2 $м^3$, оборудованном рамной или якорной мешалкой с частотой вращения 30 мин-1. Загрузка компонентов производится в следующей последовательности: растворитель или смешанный растворитель закачивается в смеситель через счетчик насосом; полистирол или пенополистирол загружается вручную при работающей мешалке; температура в смесителе должна быть в пределах 18–40 °С. Растворение полистирола протекает в течение 1,5–2 часов, а пенополистирол растворяется в течение 15–20 минут. Содержимое смесителя перемешивается до полного растворения полистирола, при наливе на стекло должны отсутствовать крупинки нерастворимого полимера. Плотность полученного лака составляет 0,93–0,94 г/мл при 20 °С. Лак можно хранить в смесителе или перекачать в накопительную емкость 11. Полученный лак подается из накопительной емкости самотеком или с помощью насосов 4, 5, 6 через весовой мерник в шаровые мельницы, где осуществляется дальнейший процесс диспергирования с наполнителем и пигментами в течение 3–5 часов [63].

Через 1–2 часа производят отбор проб. Дисперсность краски должна быть не более 130 мкм. Контроль проводят по прибору «Клин».

При неудовлетворительном результате проверки процесс диспергирования компонентов необходимо продолжать. При получении краски со степенью дисперсности 130 мкм в каждую шаровую мельницу подается пластификатор из емкости 10 через жидкостной счетчик 13. Затем смесь перемешивают в течение 15–20 минут [63].

При производстве партии краски – постановки на «тип» – определяется вязкость краски по вискозиметру ВЗ-4. Вязкость краски должна быть в пределах от 45 до 65 секунд. При нанесении кистью или валиком вязкость должна составлять 60–65 секунд, при пневматическом распылении – 45–60 секунд. Если краска получилась слишком густой, в нее добавляют растворитель в количестве не более 5 % от массы краски, то есть 50–60 л растворителя на 1 т краски. После добавления растворителя краску перемешивают в течение 30 минут до получения однородного раствора и затем снова проверяют вязкость. Добавление большого количества растворителя снижает физико-механические и эксплуатационные свойства краски. Более технологично разбавлять краску лаком. В густую краску можно добавлять от 5 до 10 % лака, то есть примерно 50–100 л лака на 1 т краски. После добавления лака краску необходимо перемешать в течение 30 минут [63].

Очистку краски от примесей можно производить следующими способами: через многослойный фильтр из марли; через сито с сеткой определенного номера (0,56–0,60) в зависимости от вязкости краски. После очистки краску разливают в сухую, чистую, герметичную тару. Краска и лак могут храниться в герметичной таре без видимых изменений в течение года.

Витебский государственный технологический университет

Переход с одного цвета на другой необходимо делать в такой последовательности: сначала получают белую краску, краски светлых тонов, затем краски темных тонов [63]. По результатам исследований получен патент «Способ производства полистирольной фасадной краски» (приложение Б).

4.2 Фасадная краска на основе акриловых полимеров «ФАКРИЛ»

Разработан технологический регламент и технические условия получения фасадной краски на основе акриловых полимеров «ФАКРИЛ» с использованием неорганических отходов станций обезжелезивания [63, 94].

Краска «Факрил» представляет собой суспензию пигмента (отходов водонасосных станций) и наполнителя в растворе сополимера акрилонитрила и винилхлорида и полистиролсульфоната натрия (ТУ 6-13-020-3492-7-89) с добавкой пластификатора. В массовых процентах состав сополимера следующий: акрилонитрил – 47,80 %, винилхлорид – 51,43 %, полистиролсульфонат натрия – 0,77 %. Средняя мольная масса сополимера, определённая вискозиметрическим методом, составила 300000 г/моль. Состав сополимера определялся методом газожидкостной хроматографии и выражается формулой (рисунок 4.3)

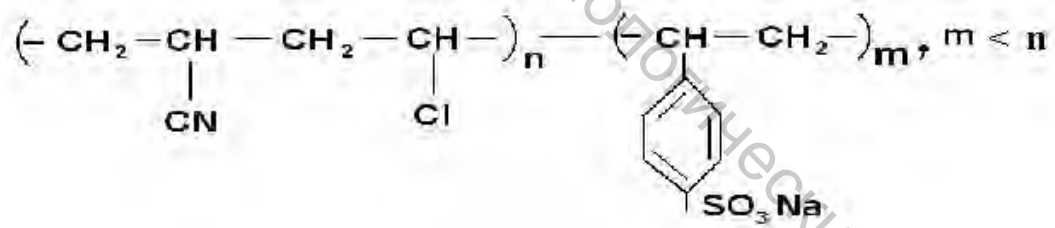


Рисунок 4.3 – Состав сополимера акрилонитрила и винилхлорида

Плотность краски составляет 1,10–1,25 г/см^3; плотность сухой пленки – 1,14–1,30 г/см^3. Одновременный выпуск краски «Факрил» и краски на основе полистирола не допускается ввиду их несовместимости. Краска должна соответствовать технологическим нормам, приведенным в таблице 4.2 [63].

Вместе с тем некоторые пигменты в составе краски «ФАКРИЛ» нельзя использовать, так как они вызывают свертывание краски. Такими пигментами являются охра всех марок и пигмент дисперсный алый «3». Вместо охры необходимо использовать отходы водонасосных станций.

Качество сырья должно соответствовать государственным стандартам и технологическим условиям. Загрузка производится в

Витебский государственный технологический университет

соответствии с загрузочными рецептурами. Все сырье со склада транспортируется на участок в количестве суточной потребности.

Таблица 4.2 – Технологические нормы краски «ФАКРИЛ»

Наименование показателя	Норма
Цвет и внешний вид пленки	Ровная, однородная глубоко матовая пленка. Цвет пленки должен быть в пределах допускаемых отклонений утвержденных образцов цвета
Массовая доля нелетучих веществ	45–53 %
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 при температуре 20±0,5 °С	50–60 с
Степень дисперсности, не более	140 мкм
Время высыхания до степени 3 при температуре 20±2 °С, не более	3 час
Укрывистость высушенной пленки, не более: – для белой краски, – для цветной краски	 140 г/м^2 110 г/м^2
Стойкость пленки к статическому действию воды при температуре 20±2 °С, не менее	8 час

Разработана технологическая схема производства краски (рис. 4.4). Смешанный растворитель готовится в емкости 13 объемом 2–3 м^3 при температуре в пределах 15–25 °С. Принудительное перемешивание растворителей не обязательно. Подача растворителей в смеситель должна регулироваться с помощью жидкостных счетчиков. Приготовление лака производится в реакторе 12, оборудованном рамной или якорной мешалкой. Объем реактора 1–2 м^3. Загрузка компонентов в реактор производится в следующей последовательности: смешанный растворитель закачивается в реактор 12 из емкости 13 через счетчик 15 насосом 14; дибутилфталат закачивается в реактор 12 через счетчик 16 насосом 17 из емкости 18; сополимер загружается вручную в реактор 12 при работающей мешалке. Температура в реакторе должна быть в пределах 18–30 °С [63].

Витебский государственный технологический университет

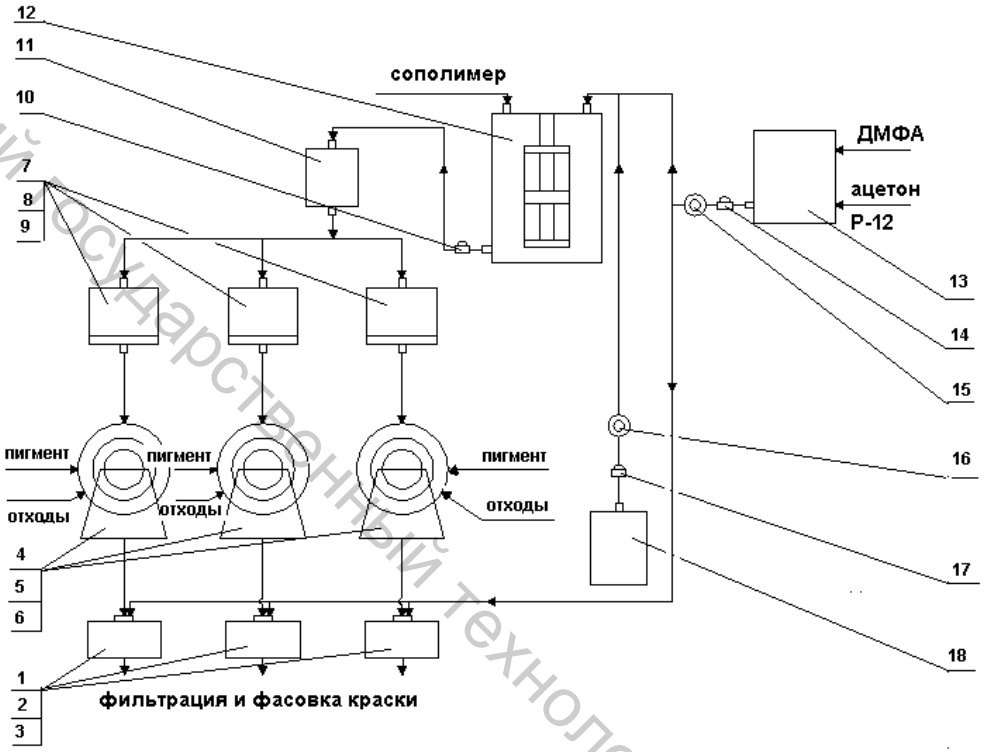


Рисунок 4.4 – Технологическая схема получения фасадной краски «ФАКРИЛ»:
1, 2, 3 – емкости для постановки краски на «тип»; 4, 5, 6 – шаровые мельницы, устанавливаемые по числу цветов; 7, 8, 9 – жидкостные счетчики для лака; 10 – насос; 11 – накопительная емкость для лака; 12 – реактор для получения лака; 13 – емкость для смешанного растворителя; 14 – насос; 15 – жидкостный счётчик для растворителя; 16 – жидкостной счетчик для дибутилфталата; 17 – насос; 18 – емкость с дибутилфталатом

Витебский государственный технологический университет

Растворение сополимера протекает в течение 3,5–4 часов при работающей мешалке.

Кроме этого, процесс получения лака в реакторе можно осуществить другим способом. После загрузки растворителя, пластификатора и сополимера реактор 12 закрывают и смесь выдерживают в течение 12 часов. Затем включают мешалку и перемешивают лак в течение 1 часа. Полученный лак может храниться в герметичной емкости в течение 6–7 месяцев. Качество полученного лака проверяется наливом на стекло – должны отсутствовать крупинки нерастворившегося сополимера. Плотность лака составляет 1 г/см^3 при 20 °С. Полученный лак из реактора 12 перекачивается в емкость 11 [63].

Процесс диспергирования компонентов и получение краски проводится в шаровых мельницах 4, 5, 6, в количестве необходимом по числу цветов. Для диспергирования применяется шаровая мельница мокрого помола. Загрузка компонентов в мельницу проводится в такой последовательности: сначала на 1/3 объёма в мельницу загружают шары (фарфоровые, базальтовые, диабазовые или стальные – последние пригодны для получения только цветных красок); лак поступает из емкости 11 самотеком или с помощью насоса через весовые мерники 7, 8, 9; вручную загружаются предварительно взвешенные на весах наполнители и пигменты. Из оставшегося объема мельницы (2/3) она заполняется компонентами на 3/4, так как большее заполнение приводит к затруднению процесса диспергирования. Процесс диспергирования компонентов производится в течение 12–24 часов. Через 8 часов производится отбор проб через сливной кран. Дисперсность краски должна быть не более 140 мкм. Контроль проводят по прибору «Клин». При дисперсности краски более 140 мкм процесс диспергирования компонентов необходимо продолжать [63].

В НПО «Пигмент» (г. Санкт-Петербург) проведены испытания полученных по разработанным технологиям фасадных красок «ПС» и «ФАКРИЛ» на атмосферостойкость. Испытания проводились в климатической камере с перепадом температур от –45 ˚С до +40 ˚С при 100 % влажности по ГОСТ 9.074-87, метод Б, по следующим циклам:

– гидростат = 40±2 ˚С;
– относительная влажность 98±2 % – 6 часов;
– то же без нагрева – 2 часа;
– камера холода: –45±2 ˚С – 3 часа;
– аппарат искусственной погоды – 7 часов;
– выдержка на воздухе – 6 часов.

Образцы краски наносили на керамические пластинки в два слоя. Межслойная сушка 1 час. Перед испытаниями покрытия выдерживали в комнатных условиях в течение 3 суток. Параллельно испытывали покрытия фасадной краской ХВ-785 ГОСТ 7313-75, срок службы которой составляет 5 лет. В результате испытаний установлено, что

Витебский государственный технологический университет

покрытия фасадной краской «ПС» могут эксплуатироваться в атмосферных условиях умеренного климата не менее 3 лет, а краской «ФАКРИЛ» не менее 8 лет. В таблице 4.3 приведены результаты испытаний покрытий фасадными красками «ПС», «ФАКРИЛ», ХВ-785.

Покрытия фасадной краской на основе сополимера акрилонитрила и винилхлорида могут сохранять первоначальный декоративный вид не менее 8 лет, а защитные свойства до 10 лет. При подборе соответствующей грунтовки такие покрытия могут служить для длительной противокоррозионной защиты металла. Большой срок службы фасадной краски «ФАКРИЛ» объясняется использованием атмосферостойких железосодержащих неорганических отходов водонасосных станций и сополимера акрилонитрила и винилхлорида. По результатам работы получен патент «Композиция для покрытия» (приложение В).

В производственной лаборатории АО «Оршастройматериалы» проводились испытания покрытий на основе фасадной краски «ФАКРИЛ». Краска наносилась в два слоя на керамические подложки, которые выдерживались при 180 °С и давлении 11 атм в автоклаве в течение 6–8 час. После испытаний не обнаружено меления покрытий, потемнения или появления трещин.

В лабораторных условиях определялась устойчивость покрытий на основе фасадных красок «ПС» и «ФАКРИЛ» к различным реагентам. Лакокрасочные материалы испытывались к действию: 30 % раствора серной кислоты в течение 2 месяцев; 15 % раствора щелочи – 2 месяцев; 50 % раствора поваренной соли – 3 месяцев; 15 раствора аммиака – 3 месяцев. Во всех случаях устойчивость покрытий была удовлетворительной, так как после истечения указанного времени и высушивания на воздухе в течение 1 часа, внешний вид покрытий оставался без изменений [63].

4.3 Краски для разметки автомобильных дорог

В лакокрасочной промышленности в качестве плёнкообразующих веществ широко применяются сополимеры акрилонитрила или винилхлорида, например, смола БМК-5 (сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой), смола СВМ-31 (сополимер винилбутилового эфира с метилметакрилатом), сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, винилтолуолакриловый сополимер [95].

Витебский государственный технологический университет

Таблица 4.3 – Результаты испытаний фасадных красок ПС, «Факрил», ХВ-785

Покрытие	3 цикла			6 циклов			15 циклов		
	Краска ПС	Краска «Факрил»	Краска ХВ–785 ГОСТ 7313–75	Краска ПС	Краска «Факрил»	Краска ХВ–785 ГОСТ 7313–75	Краска ПС	Краска «Факрил»	Краска ХВ–785 ГОСТ 7313–75
Розовое	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	легкое меление, несколько мелких трещин	меления нет, разруше-ний нет	меление
Желтое	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	легкое меление	без измене-ний	отдель-ные мелкие трещины
Красное (прокаленны е отходы)	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	легкое меление	без измене-ний	меление
Белое	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	легкое меление	без измене-ний	меление
Синее	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	без изменений	легкое меление	без измене-ний	меление

Витебский государственный технологический университет

Используемый состав краски для дорожной разметки включает акриловый плёнкообразователь, смолу поливинилхлоридную хлорированную ПСХ-ЛС, пигменты, наполнители, пластификатор, органические растворители [96]. Однако данный состав имеет следующий недостаток: плёнкообразователь не обеспечивает повышенные эксплуатационные характеристики краски, в частности, атмосферостойкость. Известен состав дорожной разметочной краски, содержащей в качестве полимерного связующего сополимер бутилметакрилата, метилметакрилата и метакриловой кислоты с соотношением мономеров 37:2:1 [97]. Кроме диоксида титана, кальцита, аэросила, дибутилфталата и бутилацетата дополнительно в состав введены смола акриловая амидосодержащая, уайт-спирит, ксилол и ацетон. Сочетание компонентов в определённом соотношении обеспечивает высокую водо-, соле- и износостойкость и малое время высыхания.

На кафедре «Экология и химические технологии» УО «Витебский государственный технологический университет» разработана рецептура белой краски для разметки автомобильных дорог [98]. Краска предназначена для нанесения линий на автомобильных дорогах с асфальтобетонным и цементобетонным покрытиями [99]. В таблице 4.4 приведены загрузочные рецептуры.

Таблица 4.4 – Загрузочные рецептуры белой краски для разметки дорог

Компоненты	Расход материалов на 1 тонну (кг)
1 Дисперсия Mowilith LDM 6636	326
2 Диспергатор Mowiplus XW 330	7
3 Антивспениватель BYK 037	10
4 Диоксид титана	69
5 Кальцитовый наполнитель МК 10	516
6 Кальцитовый наполнитель МК 40	25
7 Бутанол	16
8 Бутилдигликольацетат	12
9 Вода	19

1. Дисперсия Mowilith LDM 6636 – водная непластифицированная сополимерная дисперсия на основе эфиров акриловой кислоты и стирола. Водородный показатель: pH = 8,5±0,5; вязкость: 100–160 с; плотность при 20 ºС: 1,01 г/мл; морозостойкость –15 ºС; температура хранения: 5–25 ºС; внешний вид – белая жидкость.

2. Диспергатор Mowiplus XW 330 – аммониевая соль полиакриловой кислоты (30-процентный водный раствор). Жидкость

Витебский государственный технологический университет

желтоватого цвета; плотность: 1,0 г/мл; водородный показатель: pH = 7 – 8; вязкость при 20 ºС: 300 МПа·с.

3. Антивспениватель BYK 037 – эмульсия гидрофобных компонентов и минеральных масел на основе парафина, силиконосодержащая. Жидкость белого цвета; плотность при 20 ºС: 0,94 г/мл; вязкость при 20 ºС: 45 МПа·с; с водой не смешивается.

4. Диоксид титана. Синтетический неорганический пигмент рутильной формы, полученный гидролизом раствора сернокислого титана с последующим прокаливанием гидратированного диоксида титана. Массовая доля рутильной формы: не менее 95 %; водородный показатель в водной суспензии: pH = 6,5–7,5; разбеливающая способность: 1500 у.е.; укрывистость: не более 40 г/м^2; плотность: 4 г/см^3; дисперсность: не более 15 мкм.

5. Бутанол – технический бутиловый спирт, получаемый оксосинтезом, альдолизацией ацетальдегида, предназначенный для использования в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности. Применяется для снижения поверхностного натяжения и улучшения перемешивания. Плотность при 20 ºС: 0,809–0,811 г/мл; массовая доля бутилового спирта: не менее 99,4 %; массовая доля воды: не более 0,1 %; массовая доля кислот в пересчёте на уксусную кислоту: не более 0,003 %; массовая доля нелетучего остатка: не более 0,0025 %.

6. Плёнкообразующее – бутилдигликольацетат. Бесцветная жидкость; плотность при 20 ºС: 0,981 г/мл; температура вспышки: 120 ºС; температура замерзания: –50 ºС; температура кипения при давлении 101,3 кПа: 246,7 ºС.

7. Наполнитель – микронизированный кальцит – белый порошок высокой степени дисперсности, полученный путём микроизмельчения кальцитов-мраморов. Массовая доля карбоната кальция и карбоната магния в пересчёте на CaCO3: не менее 97 %; водородный показатель: pH = 8–9; массовая доля остатка на сите № 0063: не более 0,5 %; на сите № 0045: не более 2,0 %; показатель белизны: 8 у.е.; массовая доля частиц с диаметром эквивалентной сферы: размером менее 20 мкм – 90–99 %, размером менее 10 мкм – 60–92 %, размером менее 5 мкм – 40–70 %.

В качестве связующего вещества целесообразно использовать сополимер акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия.

Сополимер имеет следующий состав в мас. %: акрилонитрил – 47,80; винилхлорид – 51,43; полистиролсульфонат натрия – 0,77. Винилхлорид придаёт сополимеру химстойкость, негорючесть; акриловая составляющая придаёт свето- и атмосферостойкость, хорошую адгезию. Сополимер содержит мало групп, совместимых с водой – это обеспечивает гидрофобность и морозостойкость

Витебский государственный технологический университет

покрытий. В состав сополимера входит поверхностно-активное вещество (полистиролсульфонат натрия), это способствует лучшему перетиру при производстве краски. Перед приготовлением краски все компоненты должны пройти контроль на соответствие требованиям ГОСТ, ТУ, СТБ. В таблице 4.5 приведены нормируемые показатели компонентов краски.

Таблица 4.5 – Нормируемые показатели компонентов краски

Компонент	Контролируемый показатель
Вода (гидропластификатор)	pH = 6–9
Кальцитовый наполнитель	Белизна 94 у. е.
Диоксид титана	Укрывистость не более 40 г/м^2
Mowilith LDM 6636	Белый цвет pH = 8,3–9,5
Mowiplus XW 330	Жёлтый цвет pH = 8,5–9,0
Бутанол	Плотность 0,809–0,811 г/мл
Бутилдигликольацетат	Плотность 0,881 г/мл
BYK 037	Плотность 0,94 г/мл
Сополимер акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия	Белый порошок со степенью дисперсности 0,4–0,8 мм

Для изготовления краски для разметки автомобильных дорог оранжевого цвета разработана рецептура, в составе которой вместо пигмента и наполнителя предлагается использовать техногенные продукты станций обезжелезивания. В таблице 4.6 приведён состав оранжевой краски [100].

Таблица 4.6 – Состав оранжевой краски

Компоненты	Расход материалов на 1 тонну (кг)
1 Дисперсия Mowilith LDM 6636	326
2 Диспергатор Mowiplus XW 330	7
3 Антивспениватель BYK 037	10
4 Прокалённые отходы станций обезжелезивания	610
5 Бутанол	16
6 Бутилдигликольацетат	12
7 Вода	19

В составе краски, предварительно подготовленные техногенные продукты станций обезжелезивания заменяют пигмент и наполнитель.

Витебский государственный технологический университет

Разработана рецептура жёлтой краски для разметки автомобильных дорог (табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Состав жёлтой краски

Компоненты	Расход материалов на 1 тонну (кг)
1 Дисперсия Mowilith LDM 6636	326
2 Диспергатор Mowiplus XW 330	7
3 Антивспениватель BYK 037	10
4 Пигмент жёлтый железоокисный	69
5 Кальцитовый наполнитель МК 10	516
6 Кальцитовый наполнитель МК 40	25
7 Бутанол	16
8 Бутилдигликольацетат	12
9 Вода	19

Внедрение разработанных рецептур краски для разметки автомобильных дорог приведёт к улучшению экологической ситуации на станциях обезжелезивания и промышленных предприятиях в результате переработки отходов. Предлагаемые составы краски являются ресурсосберегающими, экспортоориентированными, важными в плане импортозамещения [101].

4.4 Технология изготовления белой водно-дисперсионной дорожной разметочной краски

В таблице 4.8 приведена очерёдность загрузки компонентов краски для разметки дорог.

Таблица 4.8 – Очерёдность загрузки компонентов краски

Очередность загрузки	Компоненты
1 очередь, скорость 40 об/мин	Mowilith LDM 6636
	Вода
	Mowiplus XW 330
	ВУК 037
2 очередь, скорость 40 об/мин 1000 об/мин	Титана диоксид
	Кальцитовый наполнитель МК 10
	Кальцитовый наполнитель МК 40
3 очередь, скорость 40 об/мин	Бутанол
	Бутилдигликольацетат
	ВУК 037

Витебский государственный технологический университет

В таблице 4.9 приведена карта технологического процесса.

Таблица 4.9 – Карта технологического процесса

Последовательность операций	Оборудование и приспособления	Технологическая характеристика оборудования	Наименование сырьевых материалов
1	*2*	*3*	*4*
1 Приготовление пигментной пасты	Диссольвер, дежа	Скорость вращения рамной мешалки 40 об/мин. Скорость вращения зубчатой фрезы 1000 об/мин. Общий объём дежи 0,785 $м^3$. Полезный объём дежи 0,4 $м^3$	Вода Mowilith LDM 6636 Mowiplus XW 330 ВУК 037 Кальцит МК 10 Кальцит МК 40 Титана диоксид Бутанол Бутилдигликольацет-тат
1.1 Дозирование материалов, 5 минут	Весы РП-100	Размер платформы: длина 600 мм, ширина 450 мм. Погрешность при весе 1–25 кг – 5 г	Первая очередь загрузки: Вода Mowilith LDM 6636 Mowiplus XW 330 ВУК 037
1.2 Перемешивание, 10 минут	Диссольвер с рамной мешалкой, дежа	Скорость перемешивания 40 об/мин	
1.3 Дозирование материалов при постоянном перемешивании. Время дозирования 10 минут, время перемешивания 20 минут	Диссольвер с рамной мешалкой, дежа, весы РП-100	Скорость перемешивания 40 об/мин	Вторая очередь загрузки: Диоксид титана Кальцит МК 10 Кальцит МК 40
1.4 Диспергирование	Диссольвер с зубчатой фрезой, дежа	Скорость диспергирования 1000 об/мин	Время диспергирования 20 минут
1.5 Охлаждение	Дежа	До температуры 40 ºС	Время охлаждения 1 час
2 Приготовление краски	Диссольвер с рамной мешалкой, дежа	Скорость перемешивания 40 об/мин	Время приготовления 35 минут

Витебский государственный технологический университет

Окончание таблицы 4.9

1	*2*	*3*	*4*
2.1 Дозирование материалов при постоянном перемешивании. Время дозирования 5 минут, время перемешивания 30 минут	Диссольвер с рамной мешалкой, дежа, весы РП-100	Скорость перемешивания 40 об/мин	Третья очередь загрузки: ВУК 037 Бутанол Бутилдигликольацетат
2.2 Выдержка	Дежа	24 часа	

Технология приготовления краски для дорожной разметки заключается в следующем. Необходимо отвесить дисперсию Mowilith, влить в дежу и при медленном перемешивании рамной мешалки со скоростью 40 об/мин влить воду, добавить диспергатор Mowiplus и половину от необходимого количества антивспенивателя BYK 037. При постоянно работающей мешалке медленно всыпать пигмент – диоксид титана и кальцитовый наполнитель, сначала МК-10, затем МК-40. Перемешивать до получения однородной консистенции. Перенести дежу под фрезу и при скорости диспергирования 1000 об/мин достичь «эффекта воронки». Диспергирование длится 20 минут. После окончания диспергирования полученная пигментная масса охлаждается до температуры не выше 40 ºС и отбирается проба для определения степени перетира. После охлаждения дежа с пигментной пастой устанавливается под рамную мешалку и при скорости вращения мешалки 40 об/мин необходимо добавить бутанол, бутилдигликольацетат и оставшуюся половину BYK 037. Перемешивание продолжается до полной гомогенизации. До расфасовки краску необходимо выдерживать не менее 24 часов [101].

На рисунке 4.5 приведена технологическая схема изготовления водно-дисперсионной дорожной разметочной краски.

В лабораторных условиях проведены технические испытания дорожной разметочной краски [102]. Условная вязкость краски определялась в соответствии с ГОСТ 8420-74 «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости». Для определения вязкости использовался вискозиметр ВЗ-4. Для проведения измерений вискозиметр устанавливается вертикально, сопло диаметром 4±0,2 мм закрывается и в резервуар наливается краска объёмом 100 мл при температуре 18–22 ºС. Затем открывается отверстие сопла и одновременно с появлением краски, стекающей в подставленную ёмкость, включают секундомер. Время в секундах, пошедшее на истечение краски из вискозиметра, является её условной вязкостью. Вискозиметр ВЗ-4 предназначен для измерения условной вязкости от 10 до 150 секунд.

Витебский государственный технологический университет

Массовая доля летучих и нелетучих веществ определялась в соответствии с ГОСТ 17537-72 «Материалы лакокрасочные. Методы определения массовой доли летучих и нелетучих твёрдых и плёнкообразующих веществ». Метод основан на нагревании навески краски при температуре 105 ºС. Содержание летучих веществ (X, %) рассчитывалось по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100\ \%}{m_1}, \tag{4.1}$$

а нелетучих веществ (X1, %):

$$X_1 = \frac{m_2 \cdot 100\ \%}{m_1}, \tag{4.2}$$

где m_1, m_2 – масса испытуемого материала до и после нагревания соответственно, г.

Нагревание проводилось в сушильном шкафу. В лабораторных условиях определена термостойкость лакокрасочного покрытия. Термостойкость – способность лакокрасочного покрытия выдерживать действие высоких температур, сохраняя или незначительно изменяя внешний вид и адгезию плёнки, а также исходные значения её прочности при изгибе и ударе. Образец асфальтобетона с высушенным покрытием помещают в термостат и нагревают, соблюдая температуру и продолжительность нагревания, установленные в технических условиях на краску. После охлаждения осматривают покрытие, сравнивая его с покрытием, не подвергшимся нагреву. Покрытие после испытания должно удовлетворять по внешнему виду и прочности плёнки при изгибе и ударе требованиям технических условий.

Определялась стойкость лакокрасочного покрытия к резким колебаниям температуры. Под стойкостью к изменению температуры подразумевают способность лакокрасочного покрытия выдерживать резкие колебания температуры. Испытания плёнок по этому показателю проводят при температурных колебаниях: + 60 °С и – 40 °С. Образец асфальтобетона с высушенным покрытием помещают в термостат и нагревают, а затем помещают в холодильную камеру, после удаления из которой завершается первый цикл испытаний. После этого сразу помещают образец в термостат, затем в холодильную камеру, завершая второй цикл испытаний. Число циклов, температурный перепад, продолжительность выдержки образцов в термостате и холодильной камере должны соответствовать требованиям технических условий.

Витебский государственный технологический университет

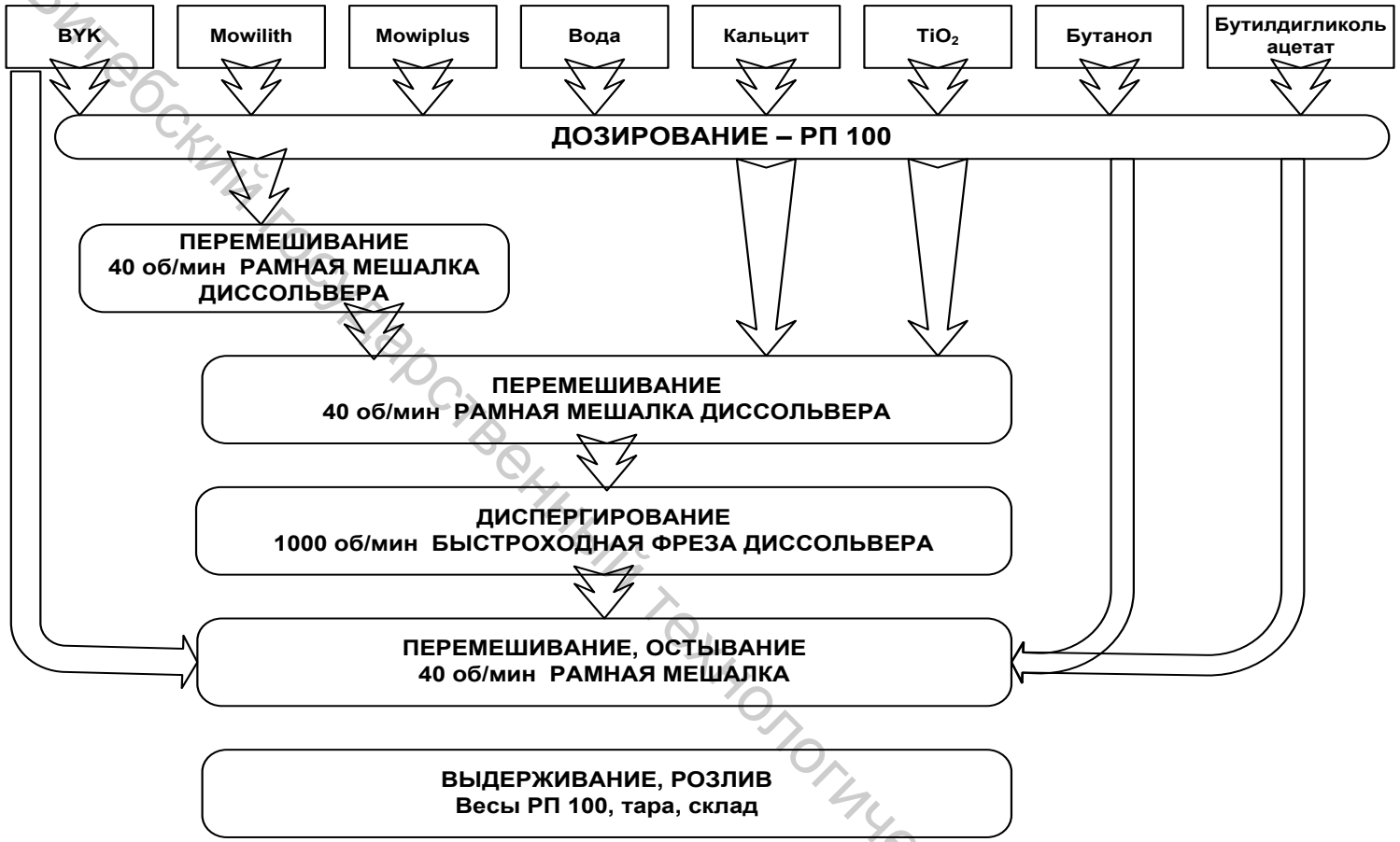


Рисунок 4.5 – Технологическая схема изготовления водно-дисперсионной дорожной разметочной краски

Витебский государственный технологический университет

Определялась стойкость лакокрасочного покрытия к резким колебаниям температуры. Под стойкостью к изменению температуры подразумевают способность лакокрасочного покрытия выдерживать резкие колебания температуры. Испытания плёнок по этому показателю проводят при температурных колебаниях: + 60 °С и – 40 °С. Образец асфальтобетона с высушенным покрытием помещают в термостат и нагревают, а затем помещают в холодильную камеру, после удаления из которой завершается первый цикл испытаний. После этого сразу помещают образец в термостат, затем в холодильную камеру, завершая второй цикл испытаний. Число циклов, температурный перепад, продолжительность выдержки образцов в термостате и холодильной камере должны соответствовать требованиям технических условий.

Адгезия – способность лакокрасочных покрытий к прочному сцеплению с окрашиваемой поверхностью. От величины адгезии зависят механические и защитные свойства покрытий. Перед определением адгезии образец асфальтобетона выдерживался после холодной сушки в течение 48 часов. Расхождение в толщине плёнки не должно превышать 5 мкм при замере толщины не менее чем на двух участках поверхности испытуемого образца. Для определения адгезии в качестве гибкой подложки применяли медную фольгу, которую натягивали на стеклянной пластинке и обезжиривали ацетоном. На фольгу наносят слой краски, а после его высушивания – второй слой, на который накладывают ткань из стекловолокна толщиной 0,04–0,06 мм, плотно прижимая её к фольге. Затем отслаивают фольгу от плёнки со стеклотканью на длину около 35 мм. Полученную полоску плёнки со стеклотканью (толщиной 70–100 мкм) закрепляют на разрывной машине. За конечный результат принимают величину адгезии плёнки, вычисленную как среднее арифметическое из восьми определений.

Продолжительность высыхания определяют временем, за которое испытуемый материал, нанесённый на пластинку слоем определённой толщины, приобретает степень высыхания при заданных условиях сушки. Степень высыхания характеризует состояние поверхности слоя материала, нанесённого на пластинку. Время высыхания определялось в соответствии с ГОСТ 19007-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания». Пластинку со слоем нанесённого лакокрасочного материала естественной сушки выдерживают в горизонтальном положении при 20±2 °С и относительной влажности воздуха 65±5 % до момента отсутствия липкости. Затем кладут пластинку горизонтально и насыпают тонким слоем с высоты 10–13 см около 0,5 г стеклянных шариков диаметром 100–180 мкм. Временем высыхания до степени 1 считают время от начала высыхания до полного и лёгкого удаления мягкой кистью шариков с поверхности слоя. Белизна лакокрасочного покрытия

Витебский государственный технологический университет

измерялась на фотоэлектрическом блескометре ФБ-2 с использованием эталонной пластинки, блеск которой равен 65 %.

Укрывистость высушенной плёнки выражается в граммах краски, необходимой для того, чтобы сделать невидимым цвет закрываемой поверхности площадью в 1 м^2. Для проведения испытаний использовали стеклянную пластинку размером 100×300 мм, толщиной 2 мм, на одной стороне которой имеются три полосы: по краям две полосы, нанесённые чёрной краской, а между ними полоса, нанесённая белой краской. Краска наносилась на лицевую сторону поверхности предварительно взвешенной пластинки с тремя полосами на обратной стороне, закрашивая площадь до тех пор, пока полосы на пластинке становятся невидимыми, причём пластинка помещается на лист белой бумаги.

Сущность метода определения эластичности плёнки при изгибе заключается в определении минимального диаметра стержня, при изгибании на котором окрашенной металлической пластинки не происходит разрушения лакокрасочного материала. Краска наносилась на пластинку из чёрной полированной жести толщиной 0,25 мм, шириной 20 мм и длиной 100 мм.

Устойчивость сухой плёнки к статическому воздействию 3%-го водного раствора хлорида натрия определялось следующим образом. Металлическую пластину с нанесённой с обеих сторон и высушенной краской погружали на 2/3 высоты в 3%-й раствор поваренной соли и выдерживали при 20±2 ºС в течение 24–120 часов. Затем пластинку высушивали и осматривали внешний вид.

В таблице 4.10 приведены физико-механические и физико-химические свойства плёнок дорожной разметочной краски.

Таблица 4.10 – Технические характеристики белой водно-дисперсионной краски

Технический показатель	Стандартный образец (СТБ 1119-98, 1231-2000)	Образец краски с использованием промышленных отходов
1	*2*	*3*
Условная вязкость при 20±2 ºС (с)	90	100
Время высыхания до степени 2 при 20±2 ºС (мин.)	15-18	20
Внешний вид после высыхания	После высыхания не должно быть заметных дефектов	После высыхания не обнаружено нарушений однородности, цвета, меления покрытий

Витебский государственный технологический университет

Окончание таблицы 4.10

1	*2*	*3*
Коэффициент диффузного отражения (%)	85	82
Массовая доля нелетучих веществ (%)	60	65
Укрывистость (г/м^2)	200	205
Эластичность плёнки при изгибе (мм)	10	10
Устойчивость плёнки к статическому воздействию 3-процентного раствора NaCl (час)	110	110
Адгезия к: асфальтобетону (МПа) цементобетону (МПа)	 7 10	 7 10
Твёрдость плёнки краски (у.е.)	0,2	0,2
Температура размягчения, ºС	70	78
Растекаемость при 140 ºС (мм)	4-5	4-5
Срок службы (месяц)	7	8-9

По техническим показателям дорожная разметочная краска соответствует требованиям СТБ 1089-97 «Эмали для горизонтальной разметки автомобильных дорог», СТБ 1231-2000 «Разметка дорожная», ТУ РБ 811000117-2001 «Краска водно-дисперсионная для разметки автомобильных дорог». Новая краска пригодна для разметки проезжей части автомобильных дорог с асфальтовым, бетонным или асфальтобетонным покрытием [103].

4.5 Технология изготовления белой, оранжевой и жёлтой краски для разметки автомобильных дорог с использованием органических растворителей

На кафедре экологии и химических технологий Витебского государственного технологического университета разработан состав краски для разметки автомобильных дорог с использованием органических растворителей. Связующим веществом является сополимер акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия. Для сополимера растворителем является диметилформамид (ДМФА), а разбавителями – ацетон и Р-12. В качестве пигмента используется диоксид титана рутильной формы, наполнитель – мел, пластификатор – дибутилфталат или диоктилфталат.

Технологический процесс производства краски включает следующие стадии: подготовка сырья; растворение плёнкообразующего

Витебский государственный технологический университет

вещества и получение лака; перетир лака с пигментом, наполнителем, пластификатором и поверхностно-активным веществом; постановка краски на тип; очистка краски от примесей и фасовка в тару. Технологическая схема приготовления краски представлена на рисунке 4.6. Цифрами обозначены: 1, 2, 3 – ёмкости для постановки краски на «тип»; 4 – шаровая мельница для получения белой краски; 5 – шаровая мельница для получения жёлтой краски; 6 – шаровая мельница для получения оранжевой краски; 7, 8, 9 – весовые мерники для лака; 10, 14, 17 – насосы; 11 – накопительная ёмкость для лака; 12 – смеситель для получения лака; 13 – ёмкость для смешанного растворителя; 15 – жидкостной счётчик для растворителя; 16 – жидкостной счётчик для пластификатора; 18 – ёмкость для пластификатора.

Качество сырья должно соответствовать государственным стандартам и технологическим условиям. Загрузка производится в соответствии с загрузочными рецептурами. Смешанный растворитель готовится в ёмкости объёмом 2–3 м^3. Сначала в ёмкость заливается ацетон, затем Р-12 и диметилформамид. Принудительное перемешивание не обязательно. Температура в смесителе должна быть в пределах 15–25 °С. Смеситель должен быть герметичен. Подача растворителей в смеситель должна регулироваться с помощью жидкостных счётчиков. Диметилформамид является растворителем, а ацетон и Р-12 относятся к разбавителям. Разбавитель Р-12 состоит из 30 % (масс.) бутилацетата, 10 % ксилола, 60 % толуола. Соотношение между растворителем и разбавителем выбирается таким, чтобы обеспечить получение стабильного раствора, требуемую вязкость и скорость испарения.

Для оценки стабильности системы растворитель-разбавитель определяют число разбавления титрованием раствора полимера разбавителем до достижения критической точки (помутнение раствора). Число разбавления равно отношению содержания разбавителя к содержанию растворителя:

$$K = \frac{\textit{количество разбавителя}}{\textit{количество растворителя}}.$$

Избыток разбавителя вызывает выпадение плёнкообразующего (связующего) в осадок. Для сополимера акрилонитрила и винилхлорида основным растворителем является диметилформамид, а разбавителями – ацетон и Р-12.

Витебский государственный технологический университет

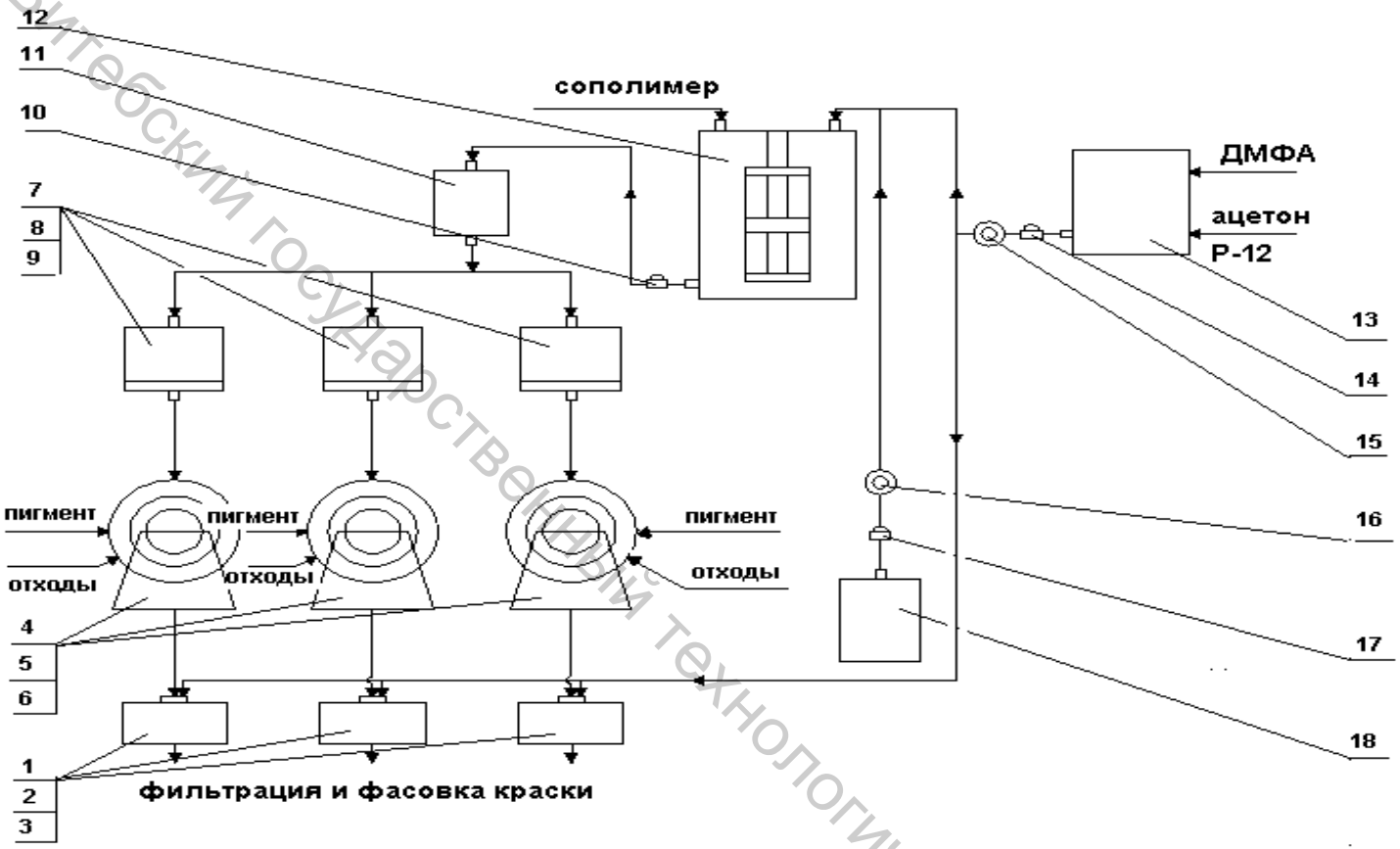


Рисунок 4.6 – Технологическая схема изготовления дорожной разметочной краски с использованием органических растворителей

Витебский государственный технологический университет

Величина К определялась с помощью титрования раствора и оказалась равной 1,5±0,1. При подборе растворителей и разбавителей необходимо, чтобы разбавитель испарялся быстрее, чем растворитель, так как если плёнкообразующее окажется в среде, которая его не растворяет, оно выпадет в осадок. Поэтому растворитель должен кипеть при более высокой температуре, чем разбавитель. Наименее летучий растворитель, дольше других остающийся в плёнке, должен испаряться медленнее, чем вода, иначе при более быстром испарении поверхность плёнки будет охлаждаться и её температура может понизиться ниже температуры точки росы. Пары воды из окружающего пространства будут конденсироваться на поверхности, смешиваться с плёнкообразующим и вызывать его выпадение из раствора. Диметилформамид, применяемый как активный растворитель краски, отвечает перечисленным требованиям, а также общим требованиям, предъявляемым к растворителям: 1) полное растворение всех компонентов краски; 2) химическая устойчивость при хранении; 3) бесцветность; 4) отсутствие воды; 5) нейтральность реакции.

Приготовление лака производится в смесителе 12, оборудованном рамной или якорной мешалкой. Загрузка компонентов в реактор производится в следующей последовательности: 1) смешанный растворитель закачивается в реактор из ёмкости 13 через счётчик насосом; 2) пластификатор (дибутилфталат) закачивается в реактор через счётчик насосом из ёмкости 18; 3) сополимер загружается вручную при работающей мешалке, температура в реакторе должна быть в пределах 18–30 °С. Растворение сополимера протекает в течение 3,5–4 часов при работающей мешалке. Процесс получения лака в реакторе можно осуществить другим способом. Для этого после загрузки растворителя, пластификатора и сополимера реактор закрывают и выдерживают в течение 12 часов. Затем включают мешалку и перемешивают лак в течение 1 часа. Полученный лак может храниться в герметичной ёмкости в течение 6–7 месяцев. Качество полученного лака проверяется наливом на стекло – должны отсутствовать крупинки нерастворившегося сополимера. Плотность лака составляет 1,1 г/см^3 при 20 °С. В таблице 4.11 приведены загрузочные рецептуры для реактора объёмом 1 м^3 и 2 м^3.

Таблица 4.11 – Загрузочные рецептуры

Наименование компонентов	Объём реактора 1 м^3	Объём реактора 2 м^3
Сополимер	98,2 кг	196,4 кг
Смешанный растворитель	702 л	1404 л
Дибутилфталат	36 л	72 л

Витебский государственный технологический университет

Полученный лак из реактора 12 перекачивается в накопительную ёмкость 11. Диспергирование компонентов и получение краски проводится в шаровой мельнице. Число шаровых мельниц устанавливается по числу цветов. Шаровая мельница должна быть предназначена для мокрого помола. При эксплуатации мельницы необходимо руководствоваться данными паспорта. Загрузка компонентов в мельницу проводится в следующей последовательности:

1. Сначала загружают шары (фарфоровые, базальтовые, диабазовые или стальные – последние пригодны для получения только цветных красок). Мельница на 1/3 заполняется шарами.

2. Лак поступает из ёмкости 11 самотёком или с помощью насоса через весовой мерник.

3. Вручную загружаются предварительно взвешенные на весах наполнители и пигменты.

Из оставшегося объёма мельницы (2/3) она заполняется компонентами на 3/4, так как большее заполнение приводит к затруднению перетира. В шаровой мельнице ёмкостью 50 л за 1 цикл можно приготовить 25 л или 29 кг краски, а в шаровой мельнице ёмкостью 100 л можно приготовить 50 л или 58 кг краски. По окончании загрузки мельницу закрывают и пускают в ход. Перетир производится в течение 20–24 часов. Через 8 часов производится отбор проб через сливной кран. Предварительно останавливают мельницу и спускают образовавшиеся пары растворителей, подсоединив шлангом «воздушку». Степень дисперсности должна быть не более 140 мкм. Контроль проводят по прибору «Клин». При неудовлетворительном результате проверки перетир необходимо продолжать.

1. Изготовление белой краски.

При объёме барабана шаровой мельницы 50 л необходимо следующее количество компонентов: 3500 г отходов сополимера акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия; 2900 г диоксида титана рутильной формы; 10440 г кальцитового наполнителя; 11 л ацетона; 3050 мл диметилформамида; 550 мл дибутилфталата. Последовательность технологического процесса описана выше.

2. Изготовление жёлтой краски.

При объёме барабана шаровой мельницы 50 л необходимо следующее количество компонентов: 3500 г отходов сополимера акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия; 2900 г пигмента жёлтого железоокисного; 10440 г кальцитового наполнителя; 11 л ацетона; 3050 мл диметилформамида; 550 мл дибутилфталата [101, 102].

3. Изготовление оранжевой краски.

При объёме барабана шаровой мельницы 50 л необходимо следующее количество компонентов: 3500 г отходов сополимера

Витебский государственный технологический университет

акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия; 13340 г прокалённых неорганических отходов станций обезжелезивания; 11 л ацетона; 3050 мл диметилформамида; 550 мл дибутилфталата [101, 102].

При изготовлении краски нет необходимости добавлять поверхностно-активные вещество (ПАВ), так как в состав сополимера входит поверхностно-активное вещество – полистиролсульфонат натрия (4–5 %). Покрытия на основе сополимера акрилонитрила и винилхлорида обладают высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами [101, 102, 103].

Разработана новая технология производства краски для разметки автомобильных дорог, позволяющая значительно сократить продолжительность технологического процесса. Это связано с новой последовательностью технологических операций. Технологический процесс производства краски включает следующие стадии: подготовка сырья; растворение плёнкообразующего вещества и получение лака; перетир лака с пигментом, наполнителем, пластификатором и поверхностно-активным веществом; постановка краски на тип; очистка краски от примесей и фасовка в тару. По новой технологии предлагается следующая последовательность стадий: подготовка сырья; перетир (измельчение) твёрдых компонентов (плёнкообразующего вещества, пигментов, наполнителей); диспергирование твёрдых компонентов с растворителем, пластификатором, поверхностно-активным веществом; постановка краски на тип; очистка краски от примесей и фасовка в тару. Новая технология производства краски сокращает продолжительность технологического процесса на 7–9 часов, что даёт возможность экономить топливно-энергетические ресурсы и повышать производительность труда. В таблице 4.11 приведены нормы технологического процесса изготовления краски.

Таблица 4.11 – Временные нормы технологического процесса производства краски для разметки автомобильных дорог

Наименование стадии	Продолжительность стадии	
	Стандартная технология	Новая технология
1 Подготовка сырья	30 мин	30 мин
2 Растворение плёнкообразующего (получение лака)	4–4,5 часа	–
3 Перетир лака с пигментом, наполнителем, пластификатором и поверхностно-активным веществом	18–24 часа	–

Витебский государственный технологический университет

4 Измельчение твёрдых компонентов (плёнкообразующего, пигмента, наполнителя)	–	5–6 часов

Окончание таблицы 4.11

5 Диспергирование твёрдых компонентов с растворителем, пластификатором, поверхностно-активным веществом	–	10–12 часов
6 Постановка краски на тип	1 час	1 час
7 Очистка краски от примесей и фасовка в тару	30 мин	30 мин
ИТОГО	24–30,5 часа	17–20 часов

Краска, изготовленная по новой технологии, соответствует требованиям СТБ 1231-2000 «Разметка дорожная», ТУ РБ 81100117-2001 «Краска водно-дисперсионная для разметки автомобильных дорог».

Вязкость краски должна быть в пределах 40–50 с по вискозиметру ВЗ-4. Разбавление краски включается в процесс её производства на стадии «постановка краски на тип». Обычно краску доводят до рабочей вязкости растворителем. Добавление растворителя снижает физико-механические и эксплуатационные свойства краски. В настоящей работе впервые предложено разбавлять краску лаком – 10-процентным раствором плёнкообразующего вещества. В краску можно добавлять от 5 до 10 % лака, то есть примерно 50–100 л лака на 1 тонну краски. После добавления лака краску перемешивают в течение 30 минут и затем снова проверяют вязкость. Остаточное содержание растворителя в плёнке сильно влияет на физико-механические свойства и структуру лакокрасочных покрытий. Повышенное содержание остаточных растворителей приводит к росту водопоглощения и к ухудшению водостойкости покрытий.

Предлагаемый состав краски для разметки автомобильных дорог имеет следующие преимущества:

– полная замена или существенное сокращение расхода дефицитных компонентов (эпоксидная смола, пигменты, наполнители), входящих в состав выпускаемой отечественной промышленностью нитроэпоксидной эмали;

– пониженные токсичность, взрыво- и пожароопасность предлагаемого состава;

– использование имеющихся в дорожных организациях средств механизации для устройства разметки автомобильных дорог;

– утилизация промышленных отходов, позволяющая значительно улучшить экологическую ситуацию на промышленных предприятиях и снизить затраты на природоохранные мероприятия [101, 102].

Витебский государственный технологический университет

ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОННОЙ СМЕСИ

Традиционным сырьём для производства щебня, используемого в асфальтобетоне, является гранит. В районах, где гранит в основном доставляется из других регионов, и отсутствует сырьевая база песка, увеличивается стоимость изготовления асфальтобетона за счёт транспортных расходов. Поэтому в рамках решения этих проблем внимание уделяется использованию техногенного сырья железорудных месторождений [104].

Среди вскрышных и попутнодобываемых пород железорудных месторождений большой интерес представляют кварцитопесчаники, как сырьё для производства щебня и песка из отсева дробления горных пород [104]. Кварцитопесчаники, как горная порода, обладают весьма совершенной геологической структурой, определяющей их высокую прочность относительно других горных пород. По физико-механическим характеристикам кварцитопесчаники отвечают техническим требованиям, предъявляемым к щебню и песку для производства асфальтобетона. В работе [104] рассмотрено, что в результате испытания свойств асфальтобетона типа Б на щебне и отсеве дробления кварцитопесчаника подобранного оптимального состава выявлено улучшение его свойств по сравнению с асфальтобетоном на щебне и песке из отсева дробления гранита (табл.5.1).

Таблица 5.1 – Свойства асфальтобетона в зависимости от вида минеральных материалов

Показатели	Норма по ГОСТ 9128-97	Щебень и песок из отсева дробления	
		гранита	кварцито-песчаника
1	*2*	*3*	*4*
Средняя плотность, г/см^3	–	2,34	2,34
Пористость минерального остова, % по объёму	Не более 19,0	15,85	15,63
Остаточная пористость, %	2,5–5,0	2,98	3,02
Водонасыщение, %	1,5–4,0	2,35	2,26
Набухание, %		0,70	0,58
Предел прочности при сжатии, МПа			
+50 ºС	Не менее 1,0	2,2	2,5
+20 ºС	Не менее 2,2	4,4	4,8
0 ºС	Не более 12,0	10,8	9,6

Витебский государственный технологический университет

Окончание таблицы 5.1

1	*2*	*3*	*4*
В водонасыщенном состоянии, +20 ºС		4,1	4,6
Коэффициент водостойкости	Не менее 0,85	0,93	0,96
Коэффициент теплостойкости	–	2,00	1,92

Использование кварцитопесчаника в качестве щебня и песка из отсева дробления при производстве асфальтобетона положительно отражается на свойствах органоминерального композита и позволяет снизить его стоимость [104].

Ещё одним направлением утилизации неорганических отходов является применение пыли-уноса при приготовлении асфальтобетонных смесей. На качество приготовленной асфальтобетонной смеси, прежде всего, влияет содержание в ней содержание пыли-уноса. Оптимальное содержание пыли в асфальтобетоне составляет от 8 до 16 %. Если превысить содержание пыли-уноса, то смеси комкаются и становятся трудноукладываемыми. Также отрицательно сказывается на качестве асфальтобетона свойство пыли-уноса быстро комковаться при хранении на открытых площадках. При приготовлении мелкозернистого и среднезернистого асфальтобетона они распадаются от движения щебня, а в песчаной асфальтобетонной смеси комки остаются, и битум обволакивает их. Кроме того, партии пыли-уноса, поступающие в разное время, отличаются по химическому составу (содержанием свободной извести и ряда водорастворимых соединений). Вследствие этого изменение химического состава сказывается на качестве выпускаемой асфальтобетонной смеси [105].

В работе [105] приведён анализ опыта применения пыли-уноса, в частности пыли-уноса цементных заводов, в асфальтобетонных смесях, позволяющий сделать следующие выводы:

– пыль-уноса с учетом ее особенностей можно использовать в песчаных, мелкозернистых и среднезернитых смесях;

– небольшое ее содержание позволяет резко снизить себестоимость асфальтобетонной смеси;

– покрытия из асфальтобетона с применением пыли-уноса служат значительно дольше обычных и имеют меньшую скользкость;

– прочность покрытия из асфальтобетона с пылью-уноса повышается в течение первых трех лет эксплуатации.

Кроме вышеперечисленного в литературе показано, что в составе дорожных одежд возможно применение слабых каменных материалов (отходов камнедробления) для замены минеральных составляющих. В этом случае отходы представляют собой щебень мягких пород. Зерновой состав такого щебня может меняться в зависимости от длительных и

Витебский государственный технологический университет

многократных перемещений в процессе работы. Использовать его в дорожном строительстве можно только с учетом рекомендаций, полученных на основании многократных подборов и испытаний битумоминеральных смесей, а также на основании наблюдений за построенными опытными участками.

Отходы камнедробления получаются из материала низкой прочности, а поэтому необходимо учитывать при их применении следующее [105]:

– избегать многократных перемещений этих материалов;

– при проектировании составов асфальтобетонных смесей нужно применять бескаркасные малощебенистые смеси с увеличенным на 1–2 % содержанием битума по сравнению со смесями из прочных материалов;

– строго соблюдать требование ГОСТа на щебень по количеству загрязняющих смеси примесей;

– тщательно соблюдать рецепт и технологию при приготовлении смеси, а также технологию при укладке и особенно уплотнении;

– уплотнять смесь средними катками с удельным давлением 40–50 кг/см^2, не выше.

Кроме того, в настоящее время не решён вопрос использования осадков городских сточных вод. Практическое применение осадки городских сточных вод нашли только в качестве удобрения в сельском хозяйстве, но лишь в том случае, если содержание тяжелых металлов в осадках не превышает предельно допустимых концентраций. Например, в Москве осадки со станции аэрации вывозились на поля хозяйств Подмосковья. Российские специалисты считают, что не следует запрещать применение этих осадков в сельском хозяйстве, требуется лишь обеспечить необходимый контроль содержания в них тяжёлых металлов. Но в связи с отсутствием службы контроля содержания тяжёлых металлов в этих осадках, почве и возделываемых культурах, рекомендуется использовать их в городском зеленом строительстве и лесоводстве [106].

Осадки городских сточных вод нашли применение в производстве асфальтобетонных смесей. Это касается всех основных видов асфальтобетонных смесей: эмульсионных, горячих, холодных, теплых (складируемых). Эти отходы используются в натуральном виде без просушки и какой-либо предварительной подготовки. Для утилизации осадков используется существующее оборудование асфальтобетонного производства и машины для строительства дорожных покрытий. При производстве такой асфальтобетонной смеси происходит вспенивание битума благодаря воде, содержащейся в осадке, что создает благоприятные условия для получения высокогомогенизированной смеси, в которой каждая частица осадка покрыта битумом [106].

Витебский государственный технологический университет

Состав такой асфальтобетонной смеси представлен в таблице 5.2. В асфальтобетоне частицы отходов, покрытые битумом, связываются в монолит строительного материала, что препятствует распространению тяжелых металлов в воздух и грунтовые воды, также улучшаются свойства асфальтобетонов [106, 107]. Коэффициенты водостойкости и слеживаемости асфальтобетонной смеси с осадками городских сточных вод представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.2 – Состав холодной асфальтобитумной смеси

Компоненты	Содержание, % от массы смеси
Отсев гранитный	83,5–86,5
Порошок минеральный доломитовый	10,0–13,0
ОСВ-1 или ОСВ-2 (в пересчете на сухое вещество)	3,5
Битум жидкий МГ 70/30 с 7 % катионактивной добавки БП-3 или без добавки (сверх 100 %)	6,5

Таблица 5.3 – Коэффициенты водостойкости и слеживаемости асфальтобитумной смеси с осадками городских сточных вод

Показатели	Без добавки	Наименование добавки и её расход, %			Норма по СТБ 1033-96
		ОСВ-1, 15,7	ОСВ-2, 17,5	БП-3,7	
Коэффициент водостойкости после длительного водонасыщения	0,10	0,85	0,75	0,70	не менее 0,70
Слеживаемость, число ударов по конусу	12,0	3,0	2,0	10,0	не более 10,0

В состав такого комплекса входят асфальтосмесительная установка ДС-158, предназначенная для производства асфальтобетонных смесей с осадками городских сточных вод, и эмульсионная база. Подача и дозирование осадка в асфальтосмеситель осуществлялись вручную [106, 107].

Вода, содержащаяся в осадке, обеспечивает снижение температуры смеси до заданного уровня, определяемого разработанной технологией. Вследствие этого отпадает необходимость использования дорогостоящих технологических приемов для обязательного снижения температуры, применяемых при производстве стандартных холодных смесей [106, 107].

Витебский государственный технологический университет

Кроме материалов, представленных выше, анализ источников по рассматриваемой проблеме показал, что и в нашей республике ведутся исследования по разработке новых методов создания строительных материалов с заданными свойствами на базе многоуровневого структурно-механического моделирования композитных систем при различных видах воздействий, а также работы по совершенствованию состава и технологии изготовления дорожных асфальтобетонных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

Так, в Белорусском национальном техническом университете под руководством д.т.н., профессора Леоновича И. И. исследован механизм и разработана модель модификации битума полимерными отходами, что позволяет производить высококачественные дорожные асфальтобетоны. Для создания высококачественных полимербитумных вяжущих необходимо учитывать природу и количество вводимого полимера, его молекулярную массу, коллоидную структуру исходного битума. Наиболее эффективные свойства полимербитумных вяжущих достигаются при образовании непрерывной фазы полимера с молекулярной массой порядка 40000:50000 а.е.м. в соотношении как 13:15 объемных процентов и использовании битума с невысоким содержанием асфальтенов. Введение добавок полимеров в битум и асфальтобетон увеличивает его прочность, эластичность, адгезию и когезию, уменьшает восприимчивость к колебаниям температуры, увеличивает сопротивляемость к усталости и таким образом увеличивает нормативные сроки эксплуатации покрытий автомобильных дорог. По предварительным расчетам применение полимерных отходов – 17000 т ежегодно по Республике Беларусь – в дорожном строительстве позволит на 15–20 % улучшить прочностные характеристики асфальтобетонов, в 1,3–1,5 раза повысить долговечность дорожных покрытий [108, 109, 110].

В Белорусско-Российском университете под руководством к.т.н., доцента Кашевской А. В. разработана эффективная технология регенерации дорожных асфальтобетонов. Были исследованы изменения физико-химических процессов структурообразования органо-минеральных конгломератов с учетом изменения внешних условий работы асфальтобетонов под воздействием погодно-климатических факторов и транспортной нагрузки. Проведены исследования по изучению изменения физико-химических процессов взаимодействия органо-минеральных конгломератов на протяжении времени, а также деструктивные процессы в органо-минеральных конгломератах [111, 112, 113].

На основании данных исследований разработана технология восстановления асфальтобетонных дорожных покрытий с применением активной минеральной добавки на основе шлаков по методу холодной регенерации, которая внедряется на предприятиях ОАО «ДСТ-2 г. Гомель». Разработанная технология предполагает следующую

Витебский государственный технологический университет

последовательность операций [107, 114]: приготовление на заводе органо-минерального бетона с активной минеральной добавкой (ОМБа); транспортировка ОМБа на строительную площадку; укладка органо-минерального бетона с активной минеральной добавкой асфальтоукладчиком; уплотнение.

Приготовление органо-минерального бетона осуществляется на стационарных установках. Смешение материалов происходит непрерывно. Последовательность введения добавок к асфальтовому грануляту при непрерывном перемешивании следующая: щебень (при необходимости), активная щебеночно-песчаная смесь из шлака, вода для смачивания, эмульсия, цемент. Время перемешивания асфальтового гранулята с добавками за счет использования активной минеральной добавки можно сократить на 8 %, что составит 38 с для смесителя данного типа. Уплотнение производится звеном катков в три приема: подкатка легким вибрационным катком массой 6–8 тонн; уплотнение тяжелым гладковальцевым катком массой 10–18 тонн; окончательное уплотнение катком на пневматических шинах массой до 16 тонн [114].

Рассмотренная выше технология позволяет восстанавливать свойства асфальтобетонов в процессе регенерации, повышать долговечность асфальтобетонов, полученных на основе переработки вторичных органо-минеральных материалов, уменьшать энергетические затраты технологического процесса, существенно снижать расход материальных ресурсов за счет использования отходов производства. Получен новый материал – органоминеральный бетон со свойствами: прочность на сжатие при 20 °С – 3,1 МПа (норма 1,8 МПа); водонасыщение – 4,9 % (норма от 2,0 до 6,0 %). Предлагаемая технология позволяет восстанавливать свойства асфальтобетонов в процессе регенерации, повышать долговечность асфальтобетонов, полученных на основе переработки вторичных органо-минеральных материалов [113, 114].

Под руководством профессора Веренько В. А. в Белорусском национальном техническом университете ведутся исследования по разработке основ теории и практической реализации новых дорожных одежд, обеспечивающих повышение надежности и снижение материалоемкости [115, 116].

В работах [115, 116] показано, что устойчивость материала дорожного покрытия к пластическим деформациям не коррелируются с принятыми в настоящее время транспортно-эксплуатационными показателями дорог: прочностью дорожной одежды, толщиной слоев, критериями ровности, значениями модуля упругости. Устойчивость материала к пластическим деформациям будет обеспечена, если в результате действия транспортной нагрузки при высоких летних температурах, когда несущая способность вандерваальсовых связей

Витебский государственный технологический университет

минимальна, не будет происходить разрушение конденсационно-кристаллизационного каркаса (структурированных битумных связей и зацепления частиц минерального остова).

Для количественной оценки возможного появления пластических деформаций и их размера авторы предлагают использовать теорию надежности. В работах [117, 118, 119] получены зависимости для определения коэффициентов запаса и уровней надежности материалов конструктивных слоев. В целом устойчивость материала покрытия и дорожной одежды определяется следующими факторами: вид нагрузки и условия ее взаимодействия (контакта) с покрытием; конструкционные особенности дорожного покрытия (соотношение свойств материалов слоев); структура и свойства материалов покрытия.

Важным звеном, определяющим комплексность технологии очистки сточных вод, является обеспечение утилизации образующихся осадков. Одной из разновидностей неорганических отходов в районах с развитой металлургической промышленностью являются отходы дробления шлакопемзовых глыб, например, шлакопемзовый песок размером 0–5 мм, которые могут быть использованы в местных дорожно-строительных материалах [114].

Зерна шлакопемзового песка имеют большую удельную поверхность за счет множества ребер, углов, пиков, а также различных углублений и щелей. Эти неровности поверхностей минеральных материалов являются активными участками, способствующими развитию хемоадсорбционных процессов при взаимодействии с органическими вяжущими материалами. Высокая адсорбционная и химическая активность минерального материала обусловливает хорошую прилипаемость к нему битума [114].

Физико-механические свойства исследовались в битумошлакопемзовых смесях четырех составов:

– шлакопемзовый песок и битум;
– шлакопемзовый песок, битум и минеральный порошок;
– шлакопемзовый песок, битум и вода;
– шлакопемзовый песок, гранулированный доменный шлак и битум.

Содержание битума марки БНД 90/130 в смесях составляло от 6 до 10 %. В результате по основным показателям физико-механических свойств смеси с содержанием битума от 6 до 10 % отвечают требованиям ГОСТ на горячие асфальтобетонные смеси. По показателям прочности битумошлакопемзовые смеси с содержанием битума 6–8 % отвечают требованиям ГОСТ. Кроме того, прочность битумошлакопемзовых смесей со временем увеличивается, а также улучшается их водоустойчивость. Вода в таких смесях в момент уплотнения выполняет роль смазывающего вещества и способствует сближению зерен минерального материала в момент уплотнения. Благодаря присутствию воды в минеральном материале происходят процессы гидролиза и гидратации шлакопемзовых

Витебский государственный технологический университет

зерен, и в местах их контакта образуются жесткие кристаллизационные связи, что также обусловливает повышение прочности битумошлакопемзовых смесей при сжатии. Анализ литературных источников по рассматриваемой проблеме показал, что битумошлакопемзовые смеси можно использовать как дорожно-строительный материал, пригодный для устройства верхних слоев дорожных одежд [111].

Щебень и песок в асфальтобетоне создают прочный пространственный каркас, поэтому от качества этих материалов и физико-химических процессов, протекающих на границе раздела их поверхности с битумом, в значительной степени зависит качество асфальтобетона [112].

5.1 Исследование влияния содержания отходов и битума на физико-механические свойства асфальтобетонной смеси

Применяемая в дорожном строительстве органоминеральная смесь холодной укладки для ремонта покрытий автомобильных дорог имеет следующий состав [120, 121]:

– песчано-гравийная смесь (размер зёрен 0,1–15 мм) – 62 %;

– щебень гранитный (размер зёрен 5–20 мм) – 28 %;

– доломитовая мука (размер зёрен 0,1–2,5 мм) – 7 %;

– активатор (гашёная известь) – 3 %;

– битум нефтяной жидкий с вязкостью 60 с – 6 % от веса минеральных материалов.

Неорганические отходы, образующиеся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, можно использовать в составе дорожной асфальтобетонной смеси [122].

При подготовке исследований по оптимизации соотношения между отходами и битумом в составе асфальтобетонной смеси поставлена следующая задача: определить наиболее рациональные значения содержания неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, обеспечивающие требуемые физико-механические свойства асфальтобетонной смеси.

Изготовление образцов органоминеральной смеси для исследований проводилось следующим образом. Предварительно высушенные и нагретые до 110 ºС минеральные материалы перемешивались в механическом смесителе. Допускается применение минеральных материалов с естественной влажностью до 4 %. Затем в смесь добавляют шлам и перемешивают в течение 10 минут. Постепенно, со скоростью 2–3 ºС в минуту, температуру смеси доводят до 100 ºС. Периодически измеряется осадка конуса. Осадка конуса изменялась от 12–14 см при 55 ºС до 2–3 см при 100 ºС. Через 30 минут

Витебский государственный технологический университет

после начала перемешивания в смесь добавляют предварительно разогретый до 65° битум нефтяной, дорожный, жидкий. Физико-механические свойства органоминеральной смеси определялись на цилиндрических образцах, полученных при уплотнении 640 г смеси в стальных формах при прессовании под давлением 40 МПа. По истечении 12 часов после изготовления образцы испытывались по физико-механическим показателям, регламентируемым СТБ 1115-2004. Образцы испытывались в центральной лаборатории УП «Витебскоблдорстрой» Департамента «Белавтодор» Министерства транспорта и коммуникаций Республики Беларусь. Анализы проводились в усреднённой пробе в трёх параллельных образцах [122].

Средняя плотность (объёмная масса) асфальтобетона рассчитывалась по формуле

$$P_m^a = \frac{g_0 \cdot p^B}{g_1 - g_2}, \tag{5.1}$$

где P_m^a – средняя плотность асфальтобетона, г/см^3; g_0 – масса образца, взвешенного на воздухе, г; p^B – истинная плотность воды, принятая равной 1 г/см^3; g_1 – масса образца, выдержанного в воде в течение 30 мин, а затем взвешенного на воздухе, г; g_2 – масса того же образца, взвешенного в воде, г.

Водонасыщение (в % по объёму) рассчитывалось по формуле

$$W = \frac{g_3 - g_0}{g_1 - g_2} \cdot 100\ \%, \tag{5.2}$$

где W – водонасыщение, %; g_3 – масса насыщенного водой образца, взвешенного в воде, г; g_0 – масса сухого образца, взвешенного на воздухе, г; g_1 – масса образца, выдержанного в воде в течение 30 мин и взвешенного на воздухе, г; g_2 – масса того же образца, взвешенного в воде, г.

Набухание (приращение объёма) асфальтобетона рассчитывалось по формуле

$$H = \frac{(g_3 - g_4) - (g_1 - g_2)}{g_1 - g_2} \cdot 100\ \%, \tag{5.3}$$

где H – набухание, %; g_3 – масса насыщенного водой образца, взвешенного в воде, г; g_4 – масса того же образца, взвешенного в воде, г; g_1 – масса сухого образца, выдержанного в воде в течение 30 мин

Витебский государственный технологический университет

и взвешенного на воздухе, г; g_2 – масса того же образца, взвешенного в воде, г.

Модуль остаточной деформации при 50 ºС, предел прочности при растяжении при 0 ºС и предел прочности при сжатии при 50 ºС рассчитывались по стандартным методикам. Для определения наиболее эффективного соотношения между отходами и битумом в составе асфальтобетонной смеси был проведён эксперимент, в качестве входных факторов которого были выбраны:

X_1 – содержание битума БНД 90/130, %;

X_2 – содержание неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, %.

Запланированные уровни входных факторов и интервалы их варьирования представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Наименование входного фактора	Обозначе-ние	Уровни варьирования			Интервал варьирования
		– 1	0	+ 1	
Содержание битума БНД 90/130, %	X_1	6	9	10	3
Содержание неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, %	X_2	0	16	32	16

Проводился полнофакторный эксперимент, реализующий все возможные комбинации варьирования входных параметров [82].

В результате проведения эксперимента в соответствии с матрицей были разработаны 9 вариантов составов асфальтобетонной смеси.

В качестве выходных параметров были использованы следующие показатели:

Y_1 – модуль остаточной деформации при 50 ºС, МПа;

Y_2 – предел прочности при растяжении при 0 ºС, МПа;

Y_3 – предел прочности при сжатии при 50 ºС, МПа;

Y_4 – водонасыщение, %;

Y_5 – набухание, %;

Y_6 – остаточная пористость, %.

Витебский государственный технологический университет

Матрица планирования и численные значения выходных показателей представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Матрица планирования и значения выходных параметров эксперимента

	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6
1	– 1,000	– 1,000	41,700	2,980	1,110	3,400	0,430	3,900
2	– 1,000	0,000	58,800	2,800	1,300	5,100	0,290	4,200
3	– 1,000	1,000	48,300	2,120	1,110	8,400	0,270	7,500
4	0,500	– 1,000	40,200	3,150	1,080	4,800	0,480	4,000
5	0,500	0,000	69,400	3,350	1,290	5,400	0,190	5,800
6	0,500	0,313	66,600	3,130	1,240	6,300	0,090	6,700
7	1,000	– 1,000	33,500	2,360	1,020	4,300	0,660	4,000
8	1,000	0,000	62,200	2,600	1,100	3,800	0,170	4,100
9	1,000	1,000	48,400	2,130	1,000	10,400	0,110	11,700

Результаты, полученные в ходе проведения эксперимента, обрабатывались с использованием программы Statistica for Windows [83].

При обработке результатов эксперимента получены следующие математические модели для выходных параметров:

– модуль остаточной деформации при 50 ºС

$$Y_1 = 68{,}8769 - 7{,}373553 \cdot X_1^2 + 5{,}835725 \cdot X_2 - 19{,}03 \cdot X_2^2; \quad (5.4)$$

– предел прочности при растяжении при 0 ºС

$$Y_2 = 3{,}5610 - 0{,}135215 \cdot X_1 - 0{,}852616 \cdot X_1^2 - \\ - 0{,}274264 \cdot X_2 - 0{,}31 \cdot X_2^2 + 0{,}156618 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (5.5)$$

– предел прочности при сжатии при 50 ºС

$$Y_3 = 1{,}321927 - 0{,}66666 \cdot X_1 - 0{,}110030 \cdot X_1^2 - 0{,}157846 \cdot X_2^2; \quad (5.6)$$

– водонасыщение

$$Y_4 = 4{,}88702 + 2{,}644345 \cdot X_2 + 1{,}909665 \cdot X_1^2; \quad (5.7)$$

Витебский государственный технологический университет

– набухание

$$Y_5 = 0{,}130836 + 0{,}1099747 \cdot X_1^2 - 0{,}1732364 \cdot X_2 + \\ +0{,}1212837 \cdot X_2^2 - 0{,}0953682 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (5.8)$$

– остаточная пористость

$$Y_6 = 4{,}67791 + 0{,}801085 \cdot X_1 + 2{,}823687 \cdot X_2 + \\ +2{,}136386 \cdot X_2^2 + 1{,}0244343 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (5.9)$$

Значимость коэффициентов регрессии определялась с помощью критерия Стьюдента, значения которого представлены в таблицах 5.6–5.11. В результате удаления незначимых коэффициентов регрессии получены следующие математические модели зависимости выходных параметров от входных факторов (табл. 5.6–5.11).

Таблица 5.6 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели модуля остаточной деформации при 50 ºС

Model: *Y1=a0+a11*x1*x1+a2*x2+a22*x2*x2* Final loss: 52,905578147; R= 0,97912; Variance explained: 95,868 %				
	A0	***A11***	***A2***	***A22***
Estimate	68,87689	–7,37355	5,835776	–19,0300
Std.Err.	2,63593	3,27847	1,504506	2,4001
t(5)	26,13005	–2,24908	3,878864	–7,9290
p-level	0,00000	0,07436	0,011655	0,0005

Таблица 5.7 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели предела прочности при растяжении при 0 ºС

Model: *Y2=a0+a1*x1+a11*x1*x1+a2*x2+a22*x2*x2+a12*x1*x2* Final loss: 0,012282756; R=0,99632; Variance explained: 99,266 %						
	A0	***A1***	***A11***	***A2***	***A22***	***A12***
Estimate	3,56106	–0,13500	–0,8526	–0,27426	–0,31517	0,156618
Std.Err.	0,05477	0,02612	0,0671	0,02968	0,04747	0,031431
t(3)	65,02075	–5,16800	–12,7108	–9,24020	–6,63909	4,982883
p-level	0,00001	0,01406	0,0011	0,00268	0,00696	0,015538

Витебский государственный технологический университет

Таблица 5.8 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели предела прочности при сжатии при 50 ºС

Model: *Y3=a0+a1*x1+a11*x1*x1+a22*x2*x2* Final loss: 0,005366254; R=0,97255; Variance explained: 94,584 %				
	A0	***A1***	***A11***	***A22***
Estimate	1,32193	–0,06667	–0,11003	–0,15785
Std.Err.	0,02783	0,01337	0,03350	0,02351
t(5)	47,50394	–4,98464	–3,28424	–6,71312
p-level	0,00000	0,00416	0,02185	0,00111

Таблица 5.9 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели водонасыщения

Model: *Y4=a0+a2*x2+a22*x2*x**2*** Final loss: 4,660875979; R=0,94263; Variance explained: 88,855 %			
	A0	***A2***	***A22***
Estimate	4,88702	2,644345	1,909665
Std.Err.	0,45246	0,398709	0,614752
t(6)	10,80093	6,632275	3,106400
p-level	0,00004	0,000567	0,020945

Таблица 5.10 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели набухания

Model: *Y5=a0+a11*x1*x1+a2*x2+a22*x2*x2+a12*x1*x2* Final loss: 0,010415179; R=0,98182; Variance explained: 96,397 %					
	A0	***A11***	***A2***	***A22***	***A12***
Estimate	0,130836	0,109975	–0,17324	0,121284	–0,09537
Std.Err.	0,041409	0,051659	0,02367	0,037858	0,02507
t(4)	3,159582	2,128862	–7,31874	3,203669	–3,80475
p-level	0,034198	0,064336	0,00185	0,032786	0,01903

Таблица 5.11 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели остаточной пористости

Model: *Y6=a0+a1*x1+a2*x2+a22*x2*x2+a12*x1*x2* Final loss: 2,984889774; R=0,97199; Variance explained: 94,477 %					
	A0	***A1***	***A2***	***A22***	***A12***
Estimate	4,67791	0,801085	2,823687	2,136386	1,024344
Std.Err.	0,45196	0,340569	0,393202	0,606907	0,422574
t(4)	10,35037	2,352193	7,181258	3,520121	2,424058
p-level	0,00049	0,078327	0,001992	0,024447	0,072445

Витебский государственный технологический университет

Поверхности отклика полученных моделей представлены на рисунках 5.1–5.6.

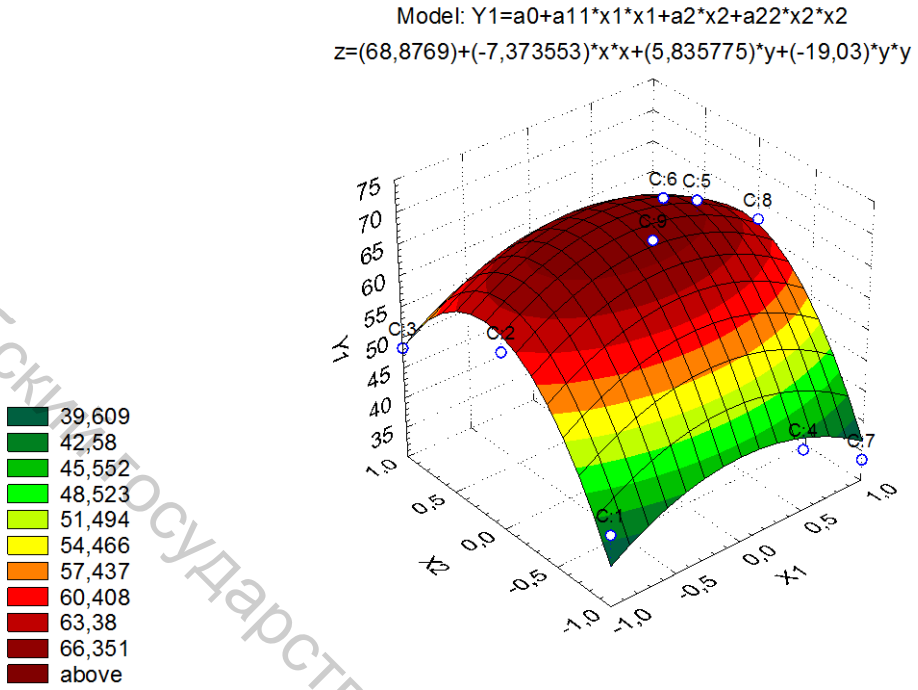


Рисунок 5.1 – График зависимости модуля остаточной деформации при 50 ºС от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

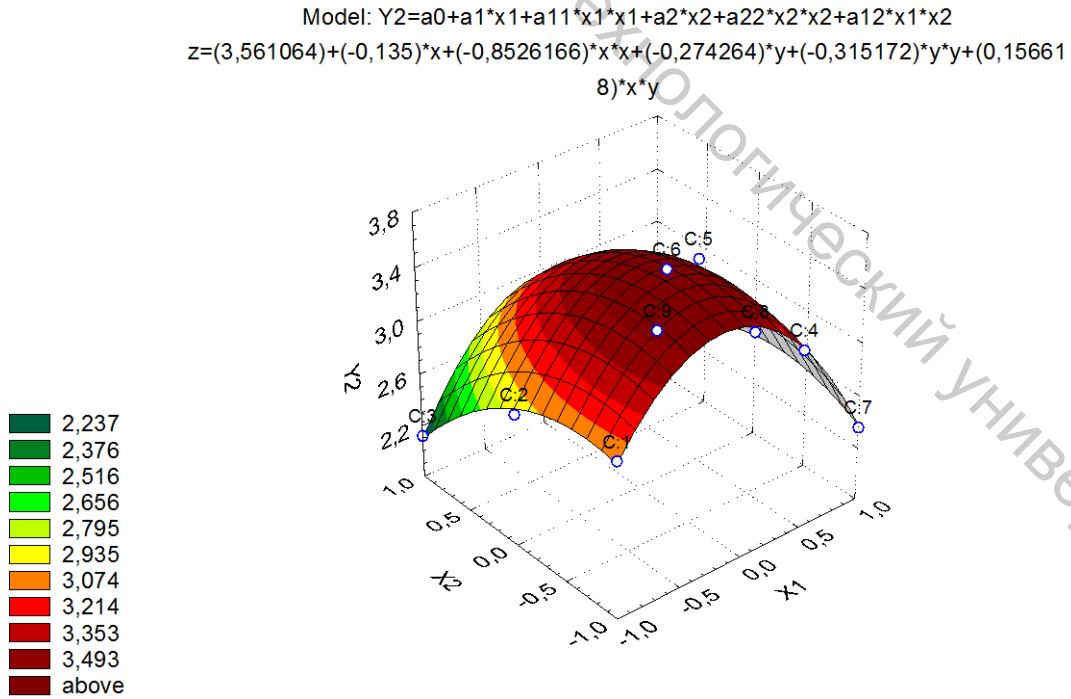


Рисунок 5.2 – График зависимости предела прочности при растяжении при 0 ºС от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

Витебский государственный технологический университет

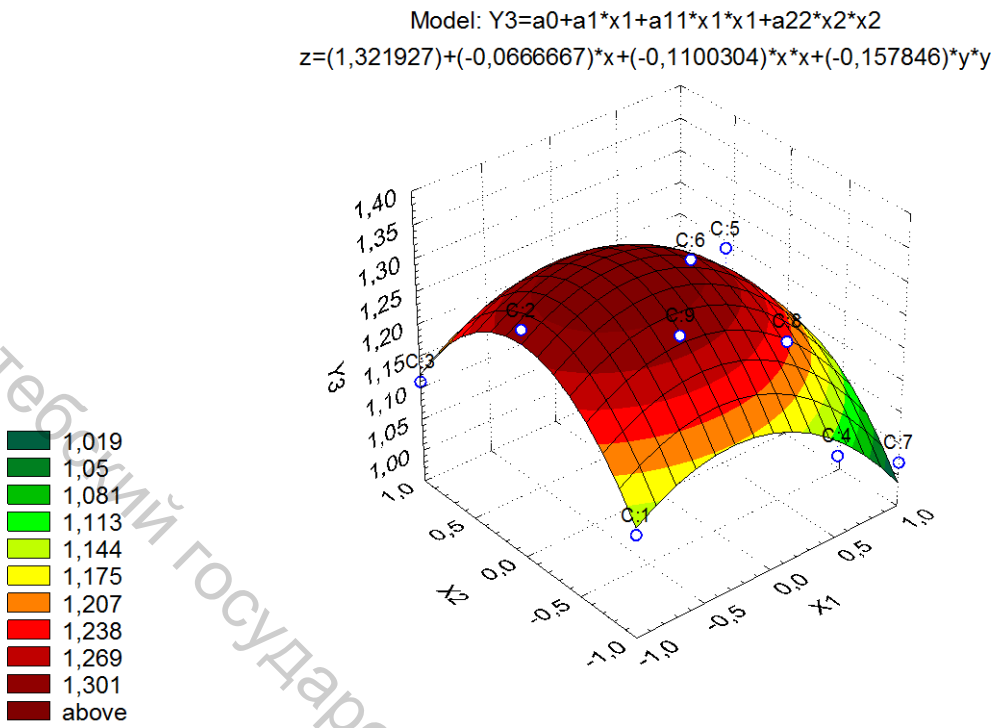


Рисунок 5.3 – График зависимости предела прочности при сжатии при 50 ºС от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

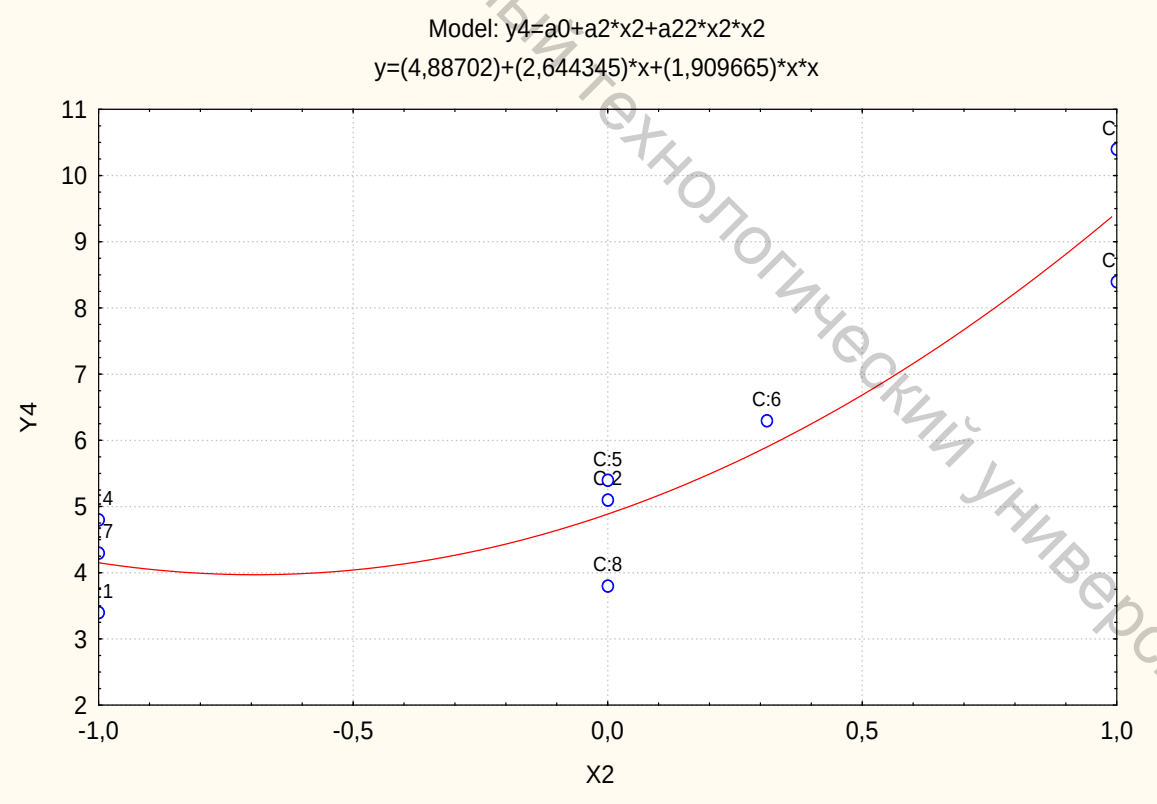


Рисунок 5.4 – График зависимости водонасыщения от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

Витебский государственный технологический университет

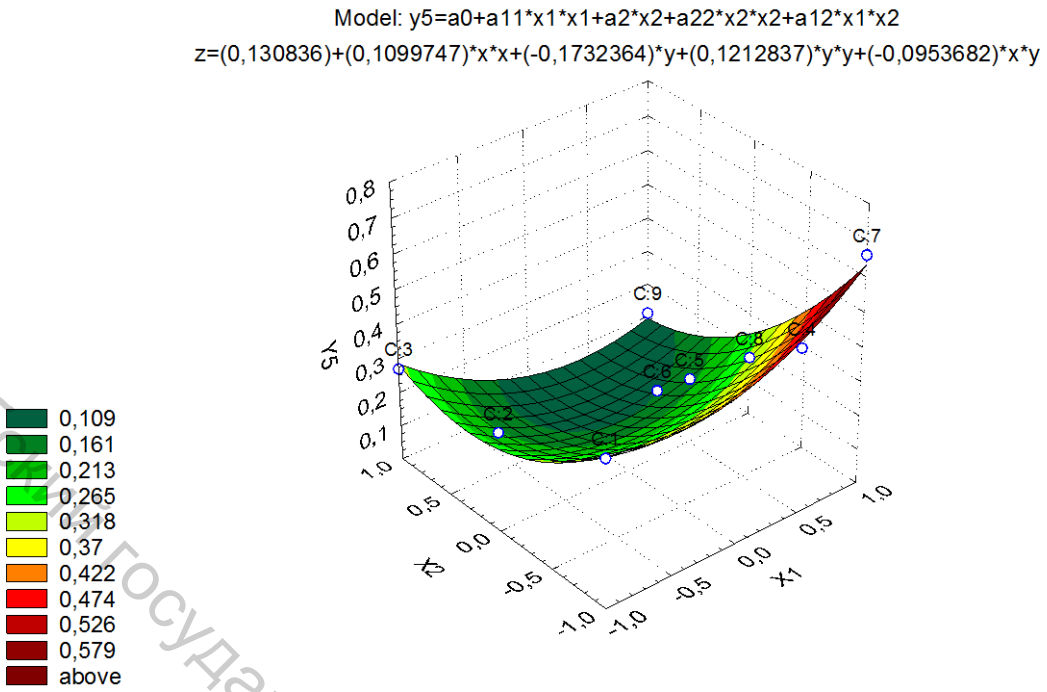


Рисунок 5.5 – График зависимости набухания от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

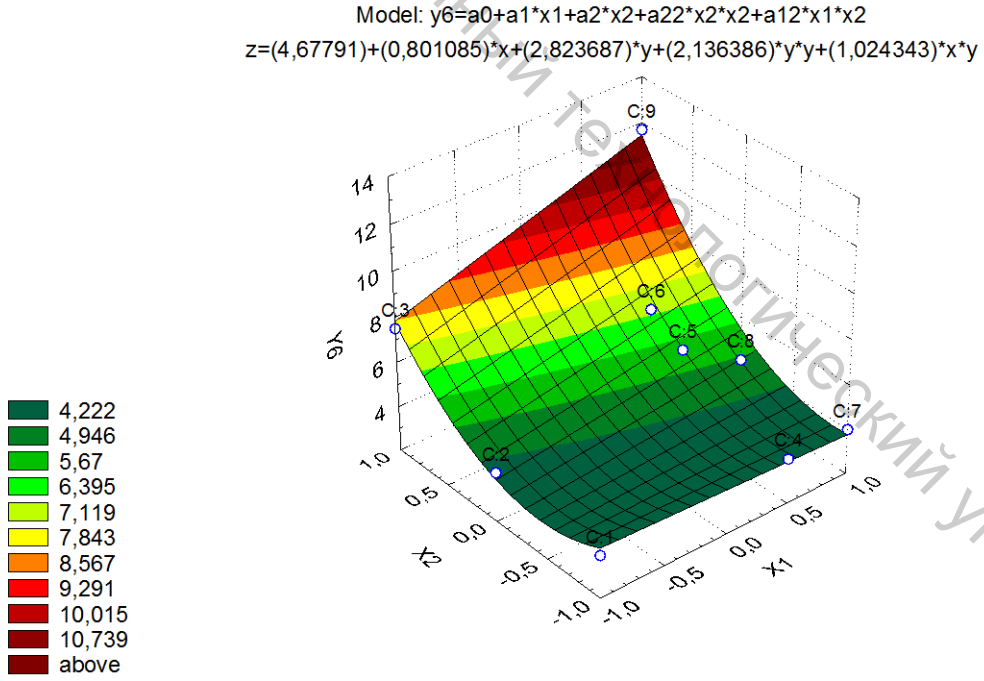


Рисунок 5.6 – График зависимости остаточной пористости от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

Проведя анализ полученных моделей, можно сделать следующие выводы:

– на модуль остаточной деформации при 50 ºС наибольшее влияние оказывает содержание неорганических отходов в составе

Витебский государственный технологический университет

асфальтобетонной смеси; наилучшее значение достигается при среднем значении содержания отходов (14–16 %);

– на предел прочности при растяжении при 0 ºС влияние оказывает как содержание неорганических отходов, так и содержание битума в составе асфальтобетонной смеси;

– на предел прочности при сжатии при 50 ºС влияние оказывает как содержание неорганических отходов, так и содержание битума в составе асфальтобетонной смеси, причём содержание битума влияет в большей степени;

– на водонасыщение оказывает влияние только содержание неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси;

– на набухание наибольшее влияние оказывает процент вложения неорганических отходов в состав асфальтобетонной смеси;

– на остаточную пористость наибольшее влияние оказывает процент вложения неорганических отходов в состав асфальтобетонной смеси.

Для получения оптимальных значений процента вложения неорганических отходов используем метод совмещения графиков зависимостей основных критериев оптимизации (в данном случае к ним относятся модуль остаточной деформации при 50 ºС, предел прочности при растяжении при 0 ºС, предел прочности при сжатии при 50 ºС) от входных факторов (X_1, X_2). Для этого совмещаем графики зависимости для моделей модуля остаточной деформации при 50 ºС, предела прочности при растяжении при 0 ºС, предела прочности при сжатии при 50 ºС, так как именно эти показатели наиболее полно отражают физико-механические свойства асфальтобетонной смеси (рис. 5.7).

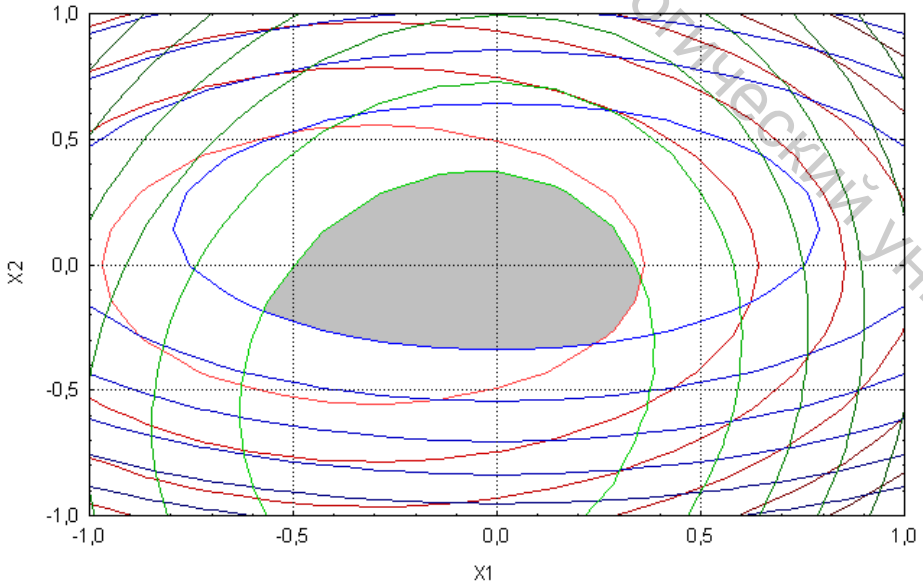


Рисунок 5.7 – Совмещенный график зависимости основных критериев оптимизации

Витебский государственный технологический университет

Анализируя совмещенный график зависимости критериев оптимизации от входных факторов и учитывая ограничения, наложенные на них, получаем следующую область рациональных значений содержания неорганических отходов и битума в составе асфальтобетонной смеси:

1) X_1 (содержание битума БНД 90/130, %) находится в пределах от –0,25 до 0,4 в кодированных значениях, что в натуральных единицах составляет от 8 до 10 %;

2) X_2 (содержание неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ) находится в пределах от –0,6 до 0,3 в кодированных значениях, что в натуральных единицах составляет от 6 до 21 %.

Унифицируя данные значения, получаем следующие оптимальные значения содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси: $X_1 = 10$ %; $X_2 = 14$ %.

Замена минерального порошка в составе асфальтобетона сухими отходами приводит к улучшению физико-механических свойств. Для объяснения причины этого явления в КУП «Витебскоблдорстрой» изготовлены 2 серии контрольных образцов горячей асфальтобетонной смеси ЩГМБ$_{I}$–III/2,0 для верхнего слоя покрытия автомобильных дорог IV–V категории в количестве 6 единиц для последующего проведения рентгеноструктурного анализа. Образцы – цилиндры, размером 71,4×71,4 мм – изготовлены уплотнением смеси в стальных формах прессованием под давлением (40,0±0,5) МПа. Состав образцов представлен в таблице 5.12. Образцы прошли испытания по основным физико-механическим показателям (табл. 5.13).

Рисунок 5.8 – Образец асфальтобетонной смеси стандартного состава

Витебский государственный технологический университет

Рисунок 5.9 – Образец асфальтобетонной смеси, полученной по разработанной технологии

Таблица 5.12 – Составы контрольных образцов

Компоненты смеси	Процентный состав
1-я серия	
Щебень гранитный фр. 5-20 (РУПП «Гранит», Микашевичи)	33
Песок природный (карьер «Плисса»)	42
Отсев дробления гранитного щебня (РУПП «Гранит», Микашевичи)	18
Минеральный порошок (РУПП «Доломит», пос. Руба)	7
Битум нефтяной дорожный БНД 90/130 (сверх 100 % минеральной части) РУПП «Нафтан», г. Новополоцк	6,3
2-я серия	
Щебень гранитный фр. 5-20 (РУПП «Гранит», Микашевичи)	33
Песок природный (карьер «Плисса»)	37

Витебский государственный технологический университет

Окончание таблицы 5.12

Отсев дробления гранитного щебня (РУПП «Гранит», Микашевичи)	16
Отходы ТЭЦ «Южная», г. Витебск	14
Битум нефтяной дорожный БНД 90/130 (сверх 100 % минеральной части) РУПП «Нафтан», г. Новополоцк	10

Таблица 5.13 – Физико-механические свойства смеси

	№ состава			
	1	2	3	4
Средняя плотность, г/см^3	2,40	2,24	2,22	2,23
Водонасыщение, %	2,1	8,1	6,4	4,3
Набухание, %	0,37	0,40	0,35	0,19
Предел прочности при сжатии при 50 ºС, МПа	10,9	11,9	12,3	13,2
Модуль остаточной деформации при 50 ºС, МПа	734,7	780,4	873,7	976,6
Остаточная пористость, %	2,5	8,7	7,1	4,2
Пористость минерального остова, %	15,4	9,8	15,3	18,0

В Институте технической акустики (г. Витебск) на микроскопе «MICRO-200» методом рентгеноструктурного анализа установлена структура состава образцов асфальтобетонной смеси. Результаты анализа приведены на рисунок 5.10–5.11.

Анализируя представленные данные рентгеноструктурного анализа, можно выдвинуть гипотезу о том, что улучшение физико-механических показателей асфальтобетонной смеси при замене минерального порошка неорганическими отходами ТЭЦ может быть связано с более сильным вандерваальсовым взаимодействием между молекулами битума и оксида железа (III), а также лучшей смачиваемостью отходов битумом, что способствует образованию более плотной структуры асфальтобитумной смеси и уменьшению количества пор и трещин.

Это объясняется тем, что полярная молекула сильнее взаимодействует с полярной молекулой, а неполярная молекула – с неполярной. Для оценки полярности связи пользуются величиной относительной электроотрицательности. При образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов, тем больше смещения.

Витебский государственный технологический университет

Значения электроотрицательности атомов по отношению к электроотрицательности фтора, которая по Л. Полингу принята равной 4, приводятся в справочнике [123] (табл. 5.14).

Таблица 5.14 – Значения электроотрицательности атомов по отношению к электроотрицательности фтора

№	Элемент	Значение электроотрицательности
1	Кислород	3,5
2	Железо	1,6
3	Магний	1,2
4	Кальций	1,04
5	Сера	2,6

Витебский государственный технологический университет

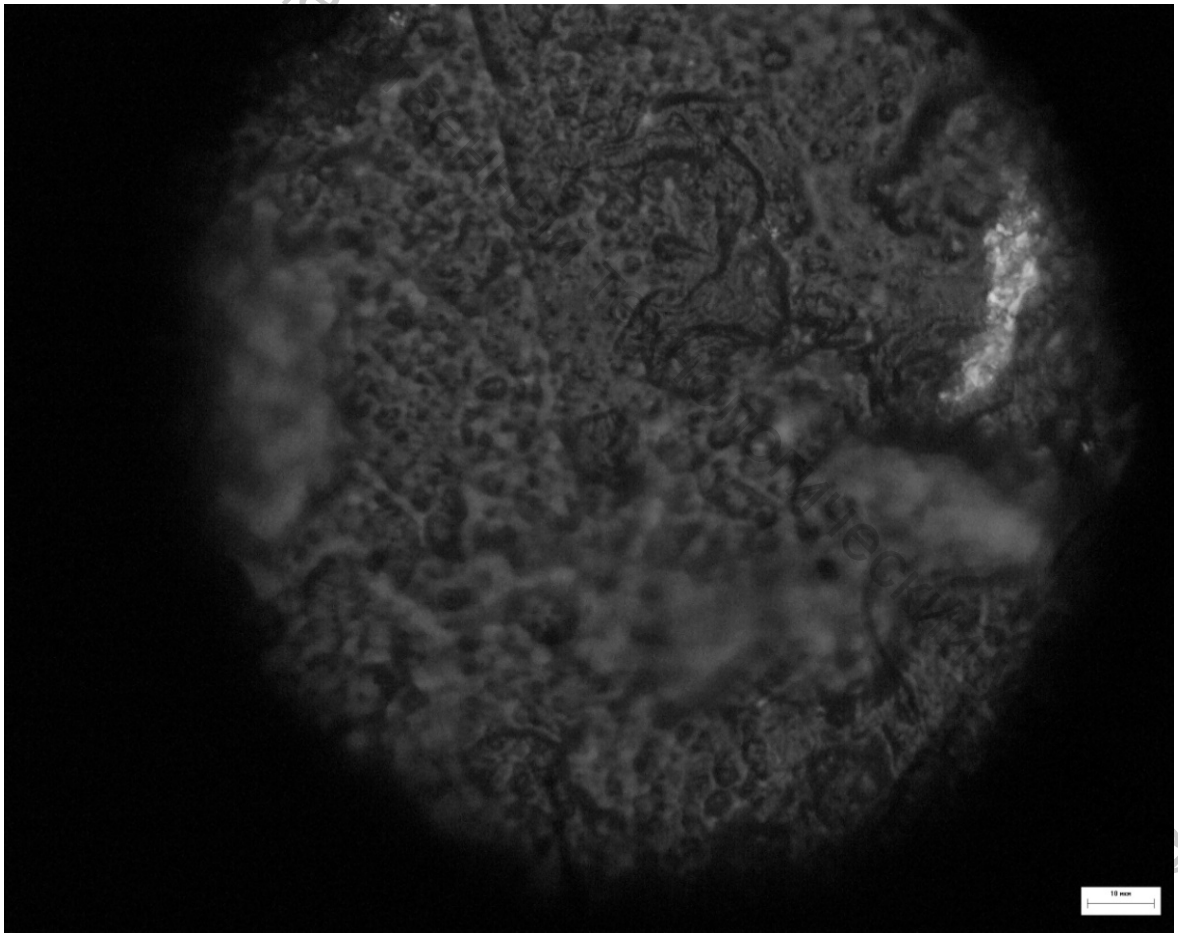


Рисунок 5.10 – Микроструктура образца асфальтобетонной смеси стандартного состава (увеличение в 1000 раз)

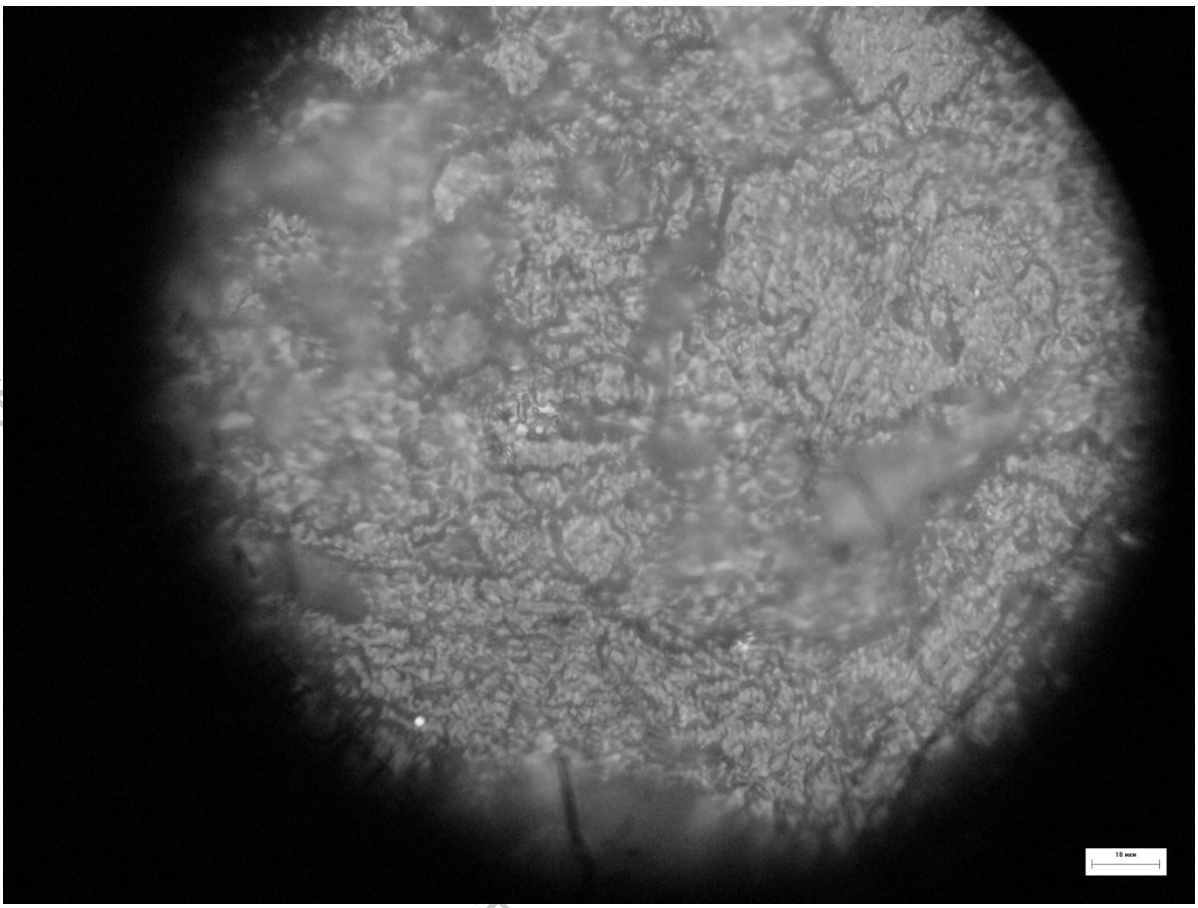
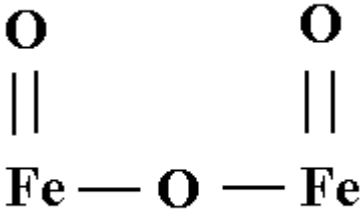


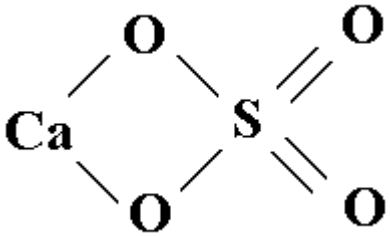
Рисунок 5.11 – Микроструктура образца асфальтобетонной смеси, полученного по разработанной технологии (увеличение в 1000 раз)

1. Значение электротрицательности оксида железа Fe_2O_3:



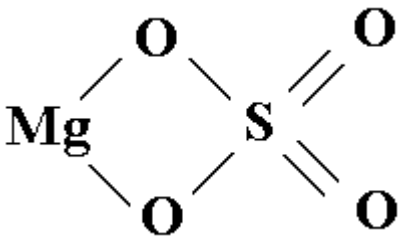
$ЭО_O – ЭО_{Fe} = 3,5 – 1,6 = 1,9$

2. Значение электротрицательности доломита $CaSO_3 \cdot MgSO_3$:



$ЭО_O – ЭО_{Ca} = 3,5 – 1,04 = 2,46$
$ЭО_O – ЭО_S = 3,5 – 2,6 = 0,9$

Витебский государственный технологический университет



$ЭО_O – ЭО_{Mg} = 3,5 – 1,2 = 2,3$
$ЭО_O – ЭО_S = 3,5 – 2,6 = 0,9$

Связь Ме–О более полярна в доломите, чем в Fe_2O_3. Вследствие этого оксид железа менее полярен, чем доломит, и поэтому Fe_2O_3 будет лучше взаимодействовать с битумом ($C_{10}H_{22}$ – $C_{20}H_{42}$), который является неполярным веществом, чем с доломитом. Частицы оксида железа будут лучше смачиваться битумом, чем частицы доломита. Поэтому структура асфальтобетона, содержащего в качестве минерального порошка отходы ТЭЦ с влажностью 2–3 %, в составе которых 20–25 % оксида железа (образец 2, рис. 5.11), будет существенно отличаться от структуры асфальтобетона, содержащего в качестве минерального порошка доломит (образец 1, рис.5.10).

В первом случае образуется монолитная структура, не содержащая пор, пустот и обладающая вследствие этого лучшими физико-механическими свойствами. Во втором случае на рисунке заметны неровности, поры, что можно объяснить частичным разложением доломита при температуре 150 ºС и выделением CO_2 (температура полного разложения доломита 500 ºС) [124].

5.2 Технология изготовления асфальтобетонной смеси

На основании проведённых исследований разработан состав асфальтобетонной смеси. Получен патент «Асфальтобетонная смесь с отходами ТЭЦ» (приложение Д). Схема технологического процесса представлена на рисунок 5.12–5.13. Приготовление асфальтобетонной смеси происходит следующим образом. Холодный влажный песок и щебень подаются со склада в бункеры агрегата питания 1.

Из бункеров агрегата питания холодный и влажный песок и щебень непрерывно подаются с помощью питателей в определенных пропорциях в барабан сушильного агрегата 2. В барабане песок и щебень высушиваются и нагреваются до рабочей температуры. Нагрев материала осуществляется вследствие сжигания жидкого или газообразного топлива в топках сушильных агрегатов. Температура нагрева регулируется интенсивностью подаваемого топлива и количеством минеральных материалов: 200–220 °С при использовании холодного минерального порошка и 160–180 °С при горячем минеральном порошке. Затем нагретые песок и щебень поступают из сушильного агрегата 2 в смесительный агрегат 3. Неорганические

Витебский государственный технологический университет

отходы ТЭЦ предварительно высушиваются до влажности 3 %, а затем с помощью дозаторов или питателей, обеспечивающих необходимый процент вложения этих компонентов в составе смеси, поступают к смесительному агрегату 3 из агрегатов 4 и 5.

Битум, разогретый до жидкотекучего состояния с помощью нагревательно-перекачивающего агрегата 6, подаётся в нагреватель битума 7, в котором он обезвоживается и нагревается до рабочей температуры. Обезвоженный и нагретый до рабочей температуры битум дозируется и вводится в смеситель [125].

Витебский государственный технологический университет

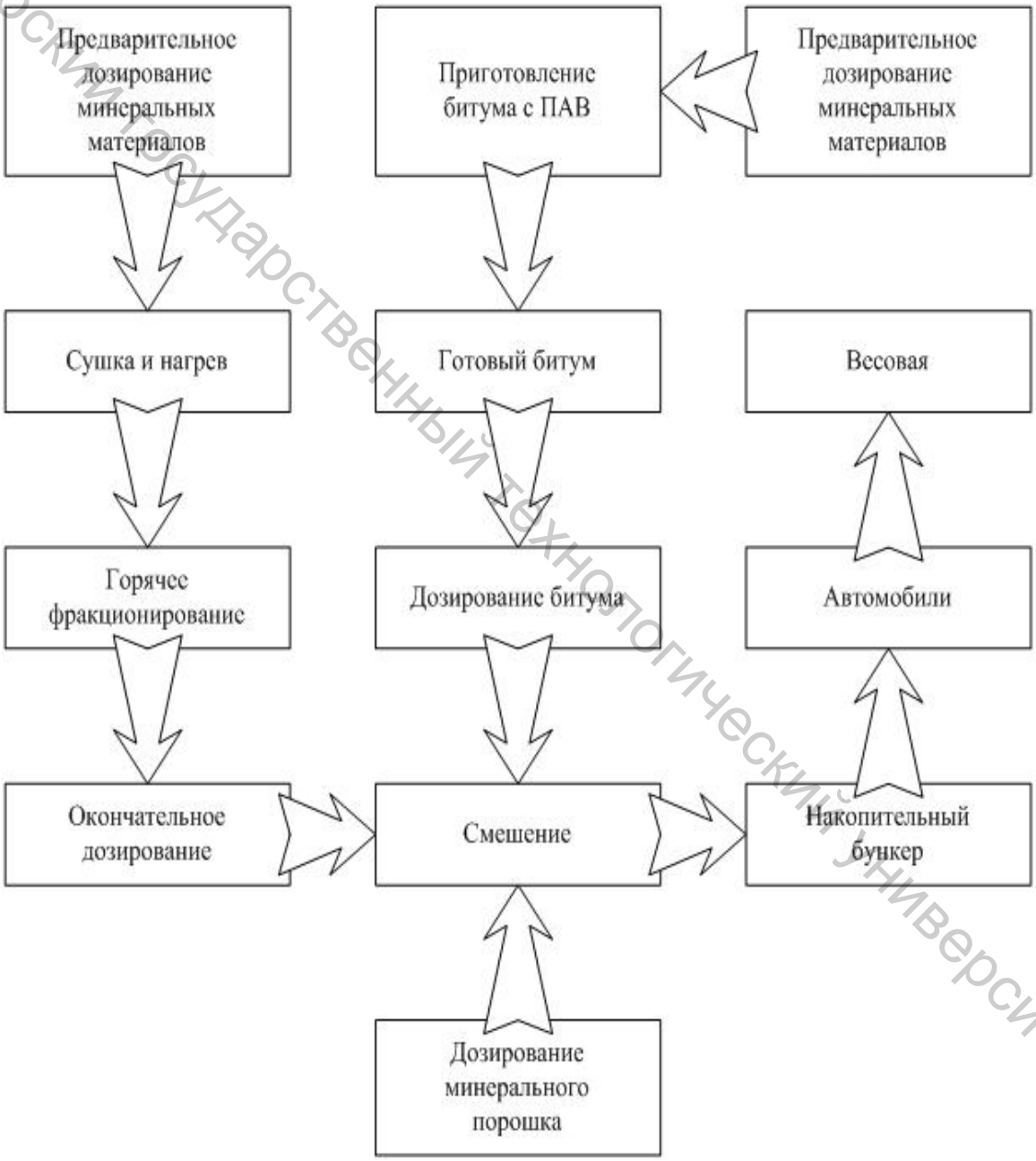


Рисунок 5.12 – Технологическая линия приготовления асфальтобетона

Все компоненты, поданные в смеситель, перемешиваются. Затем готовая смесь направляется с помощью подъёмников в бункер для готовой смеси 8. Если отходы применяются горячими, более целесообразным является предварительное объединение щебня и песка с битумом, а шлам ТЭЦ необходимо добавлять на последней стадии перемешивания [126].

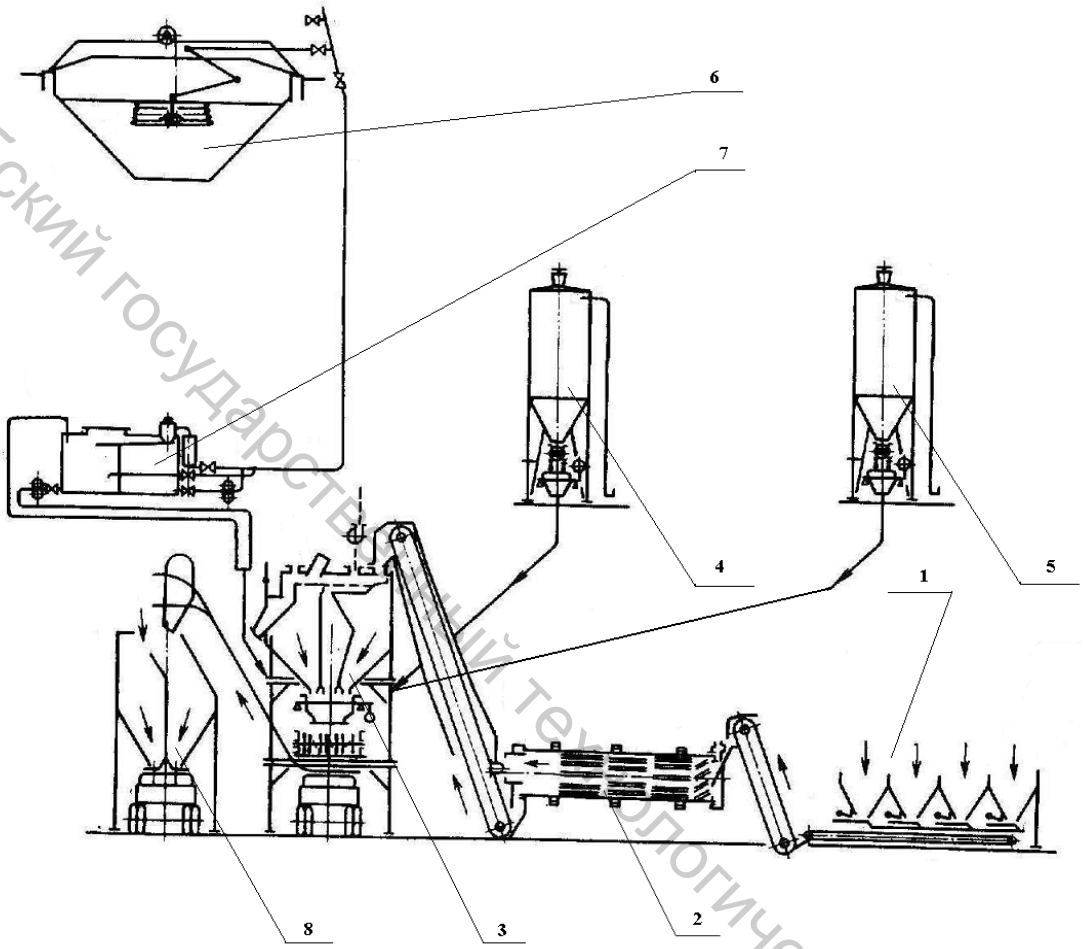


Рисунок 5.13 – Технологическая схема приготовления асфальтобетонной смеси с неорганическими отходами, образующимися в результате водоподготовки на ТЭЦ:
1 – агрегат питания; 2 – сушильный агрегат; 3 – смесительный агрегат; 4 – агрегат для минерального порошка; 5 – агрегат для неорганических отходов; 6 – нагревательно-перекачивающий агрегат для битума; 7 – нагреватель битума; 8 – бункер для готовой смеси

Заменив минеральное связующее в составе асфальтобетона отходами ТЭЦ, их можно утилизировать без предварительного высушивания или прокаливания. Вода в асфальтобитумных смесях в момент уплотнения выполняет роль смазывающего вещества и способствует сближению зёрен минерального материала. Например,

Витебский государственный технологический университет

объёмный вес образца, сформированного из смеси песка и битума, в количестве 8 %, составил 2,17 г/см^3, а объёмный вес образца, сформированного из того же состава, но с добавкой воды в количестве 10 % от веса минерального материала – 2,22 г/см^3. С увеличением плотности увеличивается коэффициент внутреннего трения смеси, что и обусловливает повышение прочности образцов при сжатии.

Кроме того, благодаря присутствию воды, в минеральном материале происходят процессы гидролиза и гидратации, и в местах контакта зёрен образуются жёсткие кристаллизационные связи, что также приводит к повышению прочности асфальтобитумных смесей при сжатии.

Асфальтобитумные смеси с добавкой воды имеют хорошую тепло- и влагоустойчивость и характеризуются малым набуханием. Это даёт основание полагать, что такое покрытие будет хорошо служить в зонах с неблагоприятными климатическими условиями. Высокая прочность образцов с добавкой воды позволяет производить укладку смеси в сырую погоду и по влажному основанию.

Перспективным является применение влажного шлама продувочной воды в составе битумных эмульсий, состоящих из нефтяного битума, эмульгатора, воды и соляной кислоты. В состав шлама входит флокулянт (полиакриламид), который, являясь поверхностно-активным веществом, обладает эмульгирующими свойствами. В качестве эмульгаторов применяют поверхностно-активные вещества типа аминов, диаминов, полиаминов и четвертичных аммониевых солей. Использование шлама позволит экономить дорогостоящий эмульгатор. По физико-механическим свойствам битумная эмульсия соответствует нормам, приведённым в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Физико-механические показатели битумных эмульсий

Наименование показателя	Марка эмульсии		
	ЭБК-Б-60	ЭБК-С-65	ЭБК-М-55
Внешний вид	Гомогенная жидкость тёмно-коричневого цвета		
Содержание вяжущего с эмульгатором, %	57,6–62,5	62,6–67,5	53,0–57,5
Однородность по остатку на сите 0,63 мм, не более, %	0,5	0,5	0,5
Условная вязкость по вискозиметру СТВ-4 при 20 ºС, с	12	20	12
Значение pH	2,0-3,0	3,0-4,0	2,0-4,0

Витебский государственный технологический университет

Примечание: ЭБК-Б-60 – эмульсия битумная катионная быстрораспадающаяся, с содержанием остаточного вяжущего от 57,6 до 62,5 %;

ЭБК-С-65 – эмульсия битумная катионная среднераспадающаяся, с содержанием остаточного вяжущего от 62,6 до 67,5 %;

ЭБК-М-55 – эмульсия битумная катионная медленно-распадающаяся, с содержанием остаточного вяжущего от 53,0 до 57,5 %.

Весь эмульгатор в составе эмульсии можно заменить влажным (до 10 % воды) шламом продувочной воды.

Витебский государственный технологический университет

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Ежегодно на станциях обезжелезивания и ТЭЦ Республики Беларусь образуются тысячи тонн техногенных продуктов, которые состоят в основном из оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния, алюминия и являются ценным химическим сырьем. Их химический, фазовый, дисперсный состав может изменяться в широких пределах в зависимости от состава вод и способов очистки. Образующиеся шламы вывозятся для складирования на специально отведенные полигоны или площадки и практически не используются.

Решение этой народнохозяйственной и экологической проблемы предлагает разработку эффективных технологий за счет комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, оказываемого хранилищами отходов. Одним из направлений переработки промышленных отходов является их использование в качестве техногенного сырья при получении продукции строительного назначения. Кроме того, использование отходов в строительных материалах направлено на решение социальных и экологических проблем.

Представленные результаты связаны с государственной программой научных исследований «Строительные материалы и технологии» задание «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» и имеют практическое значение. По данным выполненных исследований получен патент № 18790 от 20.08.2014 на изобретение «Керамическая масса для производства строительного кирпича». На ОАО «Обольский керамический завод» проведена реконструкция цеха № 2 и осуществлена реализация проекта «Изготовление инновационной продукции методом пластического формования» за счет средств инновационного фонда Витебского облисполкома и частично за счет собственных средств предприятия. Экономический эффект от внедрения разработанных технологий комплексной утилизации техногенных продуктов ХВО ТЭЦ и железосодержащих неорганических отходов станций обезжелезивания подтвержденный соответствующими актами ОАО «Обольский керамический завод» составляет за 2-е полугодие 2017 г. при объеме внедрения (производства) (натур ед.) 16495 тыс. шт. усл. кирпича – 1234,8 тыс. руб., и за период 2018 г. при объеме внедрения (производства) (натур ед.) 15336,42 тыс. шт. усл. кирпича – 633,996 тыс. руб.

Разработанные технологии комплексного использования техногенных продуктов с целью изготовления строительных материалов отвечают насущным задачам получения высококачественных строительных материалов, являются ресурсосберегающими,

Витебский государственный технологический университет

экологобезопасными, экспортоориентированными, важными в плане импортозамещения и позволяют значительно улучшить экологическую ситуацию на территории водонасосных станций и ТЭЦ.

Витебский государственный технологический университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы использования промышленных отходов для получения керамических строительных материалов / Д. В. Макаров // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 5. С. 254–281.

2. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. – 368 с.

3. Гречаников А. В., Трутнев А. А. Изготовление строительных материалов с использованием промышленных отходов // Стройиндустрия. Инновации в строительстве : материалы науч.-практ. конф. Витебск, 2013. С. 48–49.

4. Бусел, А. В. Использование крупнотоннажных бытовых и промышленных отходов / А. В. Бусел // Строительные материалы. – 1994. – № 9. – С. 7–9.

5. Инструкция по эксплуатации водоподготовки котельной «Южная» 17 с.

6. Киушкин, Э. В. Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ : автореф. дис. … канд. тех. наук : 25.00.36 / Э. В. Киушкин // Нижегор. гос. арх. строит. ун-т. – Н.Новгород, 2002. – 21 с.

7. Платонов, А. П. Дорожные строительные и лакокрасочные материалы: монография / А. П. Платонов [и др.]. – Витебск : УО «ВГТУ», 2012. – 100 с.

8. Состояние природной среды Беларуси: экол. бюл. 2015 г. / Под ред. В.Ф. Логинова. – Минск, 2016. – 363 с.

9. Ковчур, А. С. Керамический кирпич с добавлением осадков химической водоподготовки теплоэлектроцентралей / А. С. Ковчур, А. В. Гречаников, С. Г. Ковчур, И. А. Тимонов, В. Н. Потоцкий // Труды БГТУ, 2018. – Серия 2. – № 2. – С. 146–158.

10. Гречаников, А. В. Использование железосодержащих отходов ТЭЦ и станций обезжелезивания для изготовления керамического кирпича / А. В. Гречаников, А. С. Ковчур, И. А. Тимонов, С. Г. Ковчур // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F: Строительство. Прикладные науки, 2017. – № 8. – С. 47–52.

11. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : учеб. для студентов вузов / А. П. Крешков – 3-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1970. – Т.2. – 456 с.

12. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : учеб. для студентов вузов / А. П. Крешков. – 3-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1970. – Т.3. – 468 с.

13. Balzar, D. Voight-function model in diffraction line-broadening analysis / B. Balzar [et al.] // Defect and microstructure analysis from

Витебский государственный технологический университет

diffraction, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. No. 10. Oxford University Press, New York, NY. P. 94–126

14. Raut S. P., Ralegaonkar R. V., Mandavgane S. A. Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 25. – P. 4037–4042.

15. Zhang L. Production of bricks from waste materials – A review // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 47. – P. 643–655.

16. Muñoz Velasco P., Morales Ortíz M. P., Mendívil Giry M. A., Muñoz Velasco L. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 63. – P. 97–107.

17. Monteiro S. N., Fontes Vieira C. M. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 68. – P. 599–610.

18. Kizinievič O., Žurauskiene R., Kizinievič V., Žurauskas R. Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 41. – P. 464–473.

19. Benlalla A., Elmoussaouiti M., Dahhou M., Assafi M. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks // Applied Clay Science. – 2015. – V. 118. – P. 171–177.

20. Ukwatta A., Mohajerani A., Setunge S., Eshtiaghi N. Possible use of biosolids in fired-clay bricks // Construction and Building Materials. – 2015. – V. 91. – P. 86–93.

21. Mymrine V., Ponte M. J.J.S., Ponte H. A., Kaminari N. M.S., Pawlowsky U.,Solyon G. J.P. Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 41. – P. 360–364.

22. Mymrin V. A., Alekseev K. P., Zelinskaya E. V., Tolmacheva N. A., Catai R. E. Industrial sewage slurry utilization for red ceramics production // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 66. – P. 368–374.

23. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Carrasco-Hurtado B., Eliche-Quesada D., Ureña-Nieto C., Sánchez-Soto P. J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks // Applied Clay Science. – 2015. – V. 105–106. – P. 89–99.

24. El Fgaier F., Lafhaj Z., Chapiseau C. Use of clay bricks incorporating treated river sediments in a demonstrative building: Case study // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 48. – P. 160–165.

25. Cultrone G., Sebastián E. Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks // Construction and Building Materials. – 2009. – V. 23. – P. 1178–1184.

ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

26. Naganathan S., Mohamed A. Y.O., Mustapha K. N. Performance of bricks made using fly ash and bottom ash // Construction and Building Materials. – 2015. – V. 96. – P. 576–580.

27. Sena da Fonseca B., Galhano C., Seixas D. Technical feasibility of reusing coal combustion by-products from a thermoelectric power plant in the manufacture of fired clay bricks // Applied Clay Science. – 2015. – V. 104. – P. 189–195.

28. Roy S., Adhikari G. R., Gupta R. N. Use of gold mill tailings in making bricks: a feasibility study // Waste Management and Research. – 2007. – V. 25. – P. 475–482.

29. Chen Y., Zhang Y., Chen T., Zhao Y., Bao S. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 25. – P. 2107–2111.

30. Yang C., Cui C., Qin J., Cui X. Characteristics of the fired bricks with low-silicon iron tailings // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 70. – P. 36–42.

31. Kavas T. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick // Building and Environment. – 2006. – V. 41. N12. – P. 1779–1783.

32. Liu W., Wu T., Li Z., Hao X., Lu A. Preparation and characterization of ceramic substrate from tungsten mine tailings // Construction and Building Materials. – 2015. – V. 77. – P. 139–144.

33. Menezes R. R., Ferreira H. S., Neves G. A., Lira H. L., Ferreira H. C. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. N7. – P. 1149–1158.

34. Bilgin N., Yeprem H. A., Arslan S., Bilgin A., Gunay E., Marşoglu M. Use of waste marble powder in brick // Construction and Building Materials. – 2012. – V. 29. – P. 449–457.

35. Sutcu M., Alptekin H., Erdogmus E., Er Y., Gencel O. Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials // Construction and Building Materials. – 2015. – V. 82. – P. 1–8.

36. Alonso-Santurde R., Coz A., Viguri J. R., Andrés A. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: green and core sand in clay bricks // Construction and Building Materials. – 2012. – V. 27. – P. 97–106.

37. Shih P. H., Wu Z. Z., Chiang H. L. Characteristics of bricks made from waste steel slag // Waste Management. – 2004. – V. 24. N10. – P. 1043–1047.

38. Perez-Villarejo L., Corpas-Iglesias F. A., Martinez-Martinez S., Artiaga R., Pascual-Cosp J. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry // Construction and Building Materials. – 2012. – V. 35. – P. 656–665.

39. Santos P., Martins C., Júlio E. Enhancement of the thermal performance of perforated clay brick walls through the addition of industrial nano-

Витебский государственный технологический университет

crystalline aluminium sludge // Construction and Building Materials. – 2015. – V. 101. – P. 227–238.

40. Emrullahoglu Abi C. B. Effect of borogypsum on brick properties // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 59. – P. 195–203.

41. Contreras M., Martín M. I., Gázquez M. J., Romero M., Bolívar J. P. Valorisation of ilmenite mud waste in the manufacture of commercial ceramic // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 72. – P. 31–40.

42. Kusiorowski R., Zaremba T., Piotrowski J. Influence of the type of precalcined asbestos containing wastes on the properties of sintered ceramics // Construction and Building Materials. – 2016. – V. 106. – P. 422–429.

43. Malaiskiene J., Skripkiunas G., Vaiciene M., Kiziniev O. The influence of mullite wool waste on the properties of concrete and ceramics // Construction and Building Materials. – 2016. – V. 110. – P. 8–16.

44. Котляр В. Д., Устинов А. В., Ковалев В. Ю., Терехина Ю. В., Котляр А. В. Керамические камни компрессионного формования на основе опок и отходов обогащения // Строительные материалы. – 2013. – № 4. – С. 44–46.

45. Котляр В. Д., Землянская А. Г., Котляр А. В., Терехина Ю. В., Мирина В. А., Черенкова И. А. Патент РФ № 2560014. Керамическая масса. – 2015. Бюл. № 23.

46. Котляр В. Д., Землянская А. Г., Котляр А. В., Терехина Ю. В., Козлов А. В., Устинов А. В. Патент РФ № 2566156. Керамическая масса. – 2015. Бюл. № 29.

47. Малиновский Г. Н., Мелешко В. Ю., Сергиевич О. А. Стеновые блоки на основе карбонатсодержащего трепела месторождения Стальное Республики Беларусь // Строительные материалы. – 2012. – № 12. – С. 12–16.

48. Абдрахимов В. З., Хасаев Г. Р., Абдрахимова Е. С. Колпаков А. В. Использование углеродсодержащих отходов топливно-энергетического комплекса в производстве керамических материалов различного назначения // Экология и промышленность России. – 2013. – № 9. – С. 30–33.

49. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Использование шлака от сжигания угля Канско-Ачинского бассейна в производстве керамических материалов на основе межсланцевой глины // Экология и промышленность России. – 2014. – № 3. – С. 36–39.

50. Корнилов А. В., Пермяков Е. Н., Лыгина Т. З., Морозова С. В. Патент РФ № 2496742. Керамическая масса. – 2013. Бюл. № 30.

51. 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.

Витебский государственный технологический университет

52. [Электронный ресурс]. – 2018. – Режим доступа: http://vibropress-monolit.ru/poleznoe/poleznaya-literatura/vibropressovanie-ili-vibrolitye/ . – Дата доступа: 26.03.2018.

53. Ковчур, С. Г. Использование неорганических промышленных отходов при производстве тротуарной плитки / С. Г. Ковчур, А. В. Гречаников, А.А. Трутнёв // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления : матер. докладов Междунар. науч.-техн. конф. БГТУ, Минск, 19−21 октября 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2016. – С. 143–145.

54. Ковчур, А.С. Разработка технологии производства терракотовой керамической плитки с использованием техногенных продуктов энергетического комплекса / А.С. Ковчур, В.К. Шелег, С.Г. Ковчур, А.В. Гречаников, П.И. Манак, А.В. Захаренко // Вестник УО «ВГТУ». – 2017. – № 2(33). – С. 86 – 94 с.

55. Левицкий И. А., Хоружик О. Н. Исследование процессов спекания полиминеральных глин с целью получения клинкерного кирпича // Наука и технологии строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2017. С. 93–96.

56. Технологический регламент изготовления кирпича и камня керамического пластического формования ТР 1–2016 // ОАО «Обольский керамический завод». Оболь, 2016. 50 с.

57. Платонов А. П., Трутнев А. А., Ковчур С. Г., Ковчур А. С., Манак П. И. Керамическая масса для производства строительного кирпича: патент 18790 Республика Беларусь, заявитель Витеб. гос. технолог. ун-т. – № а 20130766 ; заявл. 17.06.2013 ; опубл. 30.12.2014 // Афіцыйны бюлэтэнь. – 2014. – № 11 (182).– С. 76.

58. Кошевар, В. Д. Необычные пигменты и наполнители. Перспективы производства и применения // Наука и технология строительных материалов : состояние и перспективы развития : материалы междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 25-26 мая 2005 г. / БГТУ. – Минск. – 2005. – С. 67–69.

59. Ещенко, Л. Получение высокодисперсного α-Fe_2O_3 и композиционных пигментов на его основе / Л. Ещенко, В. Салоников // Наука и инновации. – 2004. – № 3. – С. 6–16.

60. Гладышев, Г. Ю. производство и применение основных неорганических пигментов и наполнителей / Г. Ю. Гладышев, А. А. Бубнов // Химическая пром-сть. Сер. «Лакокрасочная пром-сть» / НИИТЭХИМ. – Москва. – 1988. – 30 с.

61. Краснобай, Н. Г. Экономика, технология и организация производства железосодержащих пигментов / Н. Г. Краснобай, Ю. В. Латышев // Химическая пром-сть. Сер. «Лаки и краски» / НИИТЭХИМ. – Москва. – 1991. – 45 с.

Витебский государственный технологический университет

62. Кордиков, В. Д. Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов : автореф. дис. … канд. тех. наук : 05.17.01 / В. Д. Кордиков // Бел. госуд. технолог. ун-т. – Минск, 2001. – 21 с.

63. Платонов, А. П. Утилизация отходов водонасосных станций и ТЭЦ Республики Беларусь / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур. – Витебск : УО «ВГТУ», 2002. – 131 с.

64. Солоников, В. А. Получение высокодисперсного оксида железа (III) низкотемпературным способом : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.01 / В. А. Салоников // Белорус. госуд. технолог. ун-т. – Минск, 2005. – 21 с.

65. Епихин, А. Н. Получение железоокисных пигментов для минеральных красок из твёрдых железосодержащих отходов / А. Н. Епихин, А. В. Крылова // ЖПХ. – 2003. – Т.76. – № 1. – С. 21–23.

66. Клименко, К. В. Гидротермальный синтез красных железооксидных пигментов : автореф. дис. … канд. хим. наук / К. В. Клименко // Киевский госуд. ун-т. – Киев, 1995. – 20 с.

67. Агафонов, Г. И. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железооксидных пигментов / Г. И. Агафонов, Д. Г. Клещёв, А. В. Толчев // ЛКМ. – 1999. – № 7-8. – С. 41–46.

68. Печенюк, С. П. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III) / С. П. Печенюк, Д. Л. Рогачёв, А. Г. Касиков // ЖНХ. – 1985. – Т.30. – № 2. – С. 311–315.

69. Пыхтеев, О. Ю. Химическое превращение полиядерных продуктов гидролиза железа (III) в частично нейтрализованных растворах / О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // ЖОХ. – 1998. – Т.68. – № 6. – С. 905–911.

70. Пыхтеев, О. Ю. Гидролиз аквакомплексов железа (III) / О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // ЖПК. – 1999. – Т.72. – № 1. – С. 11–21.

71. Толчев, А. В. Гидротермальный способ синтеза антикоррозионного пигмента / А. В. Толчев, Р. Р. Багаутдинова, Д. Г. Клещёв // ЛКМ. – 2001. – № 1. – С. 13–18.

72. 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.

73. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов: ГОСТ 30108–94. Введ. 01.01.1995. М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.

74. Райхель В., Конрад Д. Бетон: В 2-х ч. Ч. 1. Свойства. Проектирование. Испытание / Пер. с нем./Под ред. В. Б. Ратинова. – Москва: Стройиздат, 1979. – 111 с.

Витебский государственный технологический университет

75. 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.

76. Гречаников, А. В. Тротуарная плитка с использованием неорганических отходов / А. В. Гречаников, И. А. Тимонов // 51-я Международная науч.-техн. конф. препод. и студ. : материал. докл., Витебск, 25 апр. 2018 г. / Вит. гос. технол. ун-т. – Витебск, 2018. – Т-1. – С. 359–362.

77. Ковчур, А. С. Влияние поверхностно-активных веществ на эксплуатационные свойства строительных растворов / А. С. Ковчур, П. И. Манак, С. Г. Ковчур, В. Н. Потоцкий // 51-я Международная науч.-техн. конф. препод. и студ. : материал. докл., Витебск, 25 апр. 2018 г. / Вит. гос. технол. ун-т. – Витебск, 2018. – Т. 1. – С. 362–364.

78. Левицкий И. А., Климош Ю. А. Структурообразование плотноспекшейся керамики бытового назначения // Стекло и керамика. 2005. № 6. С. 32–36.

79. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат, 1977. 240 с.

80. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах / О. Н. Каныгина [и др.] // Вестник ОГУ. 2010. № 6 (112). С. 113–118.

81. Изготовления керамического кирпича с использованием промышленных отходов / А. П. Платонов // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2015. № 28. С. 128–134.

82. Ящерицын, П. И. Планирование эксперимента в машиностроении : справ. пособие / П. И. Ящерицын, Е. И. Махаринский. – Минск : Выш. шк., 1985. – 286 с.

83. Статистические методы в экспериментальных исследованиях (руководство по использованию «Statistika for windows») : учеб. пособие / С. М. Литовский. – Витебск, 1996. – 63 с.

84. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / В. В. Болдырев [и др.] ; под общ. ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.

85. Farmer, V. C. Infrared spectra of minerals / V. C. Farmer. Mineral. Soc., 1974. 538 p.

86. Химия поверхности кремнезёма: в 2 ч. / под. ред. А. А. Чуйко. Киев: УкрИТЭИ, 2001. Ч.1,2. 1236 с.

87. Анфилогов, В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков,А. А. Осипов. М.: Наука, 2005. 357 с.

88. Плюснина, И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюснина. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1976. 190 с.

Витебский государственный технологический университет

89. Бондаренко, А. И. Оценка влияния кварца различного происхождения на свойства ВНВ / А.И. Бондаренко [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 41–44.

90. Гречаников, А.В. Направления утилизации неорганических отходов станций обезжелезивания / А.В. Гречаников, А.А. Трутнёв, С.Г. Ковчур, А.П. Платонов // Региональные проблемы экологии: пути решения: материалы IV Междунар. экологического симпозиума, ПГУ, Новополоцк, 21-23 ноября 2007 г. / Полоц. гос. ун-т. – Новополоцк, 2007. – С. 21–23.

91. Машегиров, А.Д. Полимероёмкость фасадных красок и пути её уменьшения / А.Д. Машегиров, Э.Х. Лийв. Исследования по строительству. Строительная теплофизика. Долговечность конструкций / Сб. ст. – Таллин: Валгус, 1987. – С. 41–50.

92. Белоусов, Е.Д. Новая фасадная краска «Виана» / Е.Д. Белоусова, Т.А. Усатова // Пром. строит. материалов. – 1984. – № 6. – С. 38–42.

93. Платонов, А.П. Получение фасадной краски на основе акриловых полимеров с использованием отходов водоочистительных станций / А.П. Платонов, С.Г. Ковчур. // Вестник. – ВГТУ. – 1999. – № 2. – С. 105.

94. Гречаников, А.В. Получение высококачественной фасадной краски на основе неорганических отходов станций обезжелезивания / А.В. Гречаников, А.П. Платонов, С.Г. Ковчур // Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства: материалы Междунар. науч.-техн. конф., ВГТУ, Витебск, 25-26 окт. 2003 г. / : Витеб. гос. технолог. ун-т. – Витебск, 2003. – Ч. 2. – С. 143 – 146.

95. Ковчур, С. Г. Разработка рецептуры и технологии изготовления краски для разметки автомобильных дорог на основе отходов промышленных предприятий / С. Г. Ковчур, А. П. Платонов // Современные строительные технологии и материалы : сб. науч. трудов II междунар. науч.-практ. семинара по реализации задач гос. прогр. ориентированных фундам. исслед. «Строительство и архитектура», БНТУ, Минск, 19-21 сент. 2007 г. / БНТУ. – Минск, 2008. – Т. 2. – С. 96–105.

96. Платонов, А. П. Новая технология производства лакокрасочных материалов / А. П. Платонов, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур // 41-я науч.-техн. конф. препод. и студ. ВГТУ : тез. докл., Витебск, 16 апр. 2008 г. / Вит. гос. технол. ун-т. Витебск, 2008. – С. 80–81.

97. Композиция для покрытия : пат. 8920 Респ. Беларусь / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур, А. В. Гречаников; заявитель Витеб. гос. технолог. ун-т. – № a20040146 ; заявл. 27.02.2004 ; опубл. 04.11.2006 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 1 (54). – С. 85.

98. Platonov, A. P. Development of scientific and technological foundation of receipt of polyfunctional chemical additions based on fluosilicates of double-valence metals for concrete / A. P. Platonov, S. G. Kovchur //

Витебский государственный технологический университет

Construction and architecture : proc. of Internat. Conf., BNTU, Minsk, 19-21 sept. 2007 / BNTU. – Minsk, 2008. – V.3. – P. 34–35.

99. СТБ 1.4–96. Порядок разработки, согласования и утверждения технических описаний и рецептур. – Минск : Белстандарт, 1996. – 13 с.

100. Трутнёв, А. А. Новая оранжевая краска для разметки автомобильных дорог с использованием отходов промышленных предприятий / А. А. Трутнёв, А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития : материалы междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 27-28 мая 2009 г. / БГТУ. – Минск. – 2009. – С. 120–123.

101. Платонов, А. П. Изготовление краски для дорожной разметки на основе отходов промышленных предприятий / А. П. Платонов, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур // Вестник УО «ВГТУ». – 2007. – № 13. – С. 156–159.

102. Платонов, А. П. Новая краска для дорожной разметки на основе отходов промышленных предприятий / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур, А. А. Трутнёв // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления : материалы междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 28–29 мая 2008 г. / БГТУ. – Минск. – 2008. – С. 178–180.

103. Патент 12396 Респ. Беларусь. Лакокрасочная композиция для разметки автомобильных дорог / А. П. Платонов, А. С. Ковчур, С. Г. Ковчур ; заявитель Витеб. гос. технолог. ун-т. – № а20070893 ; заявл. 16.07.2007 ; опубл. 30.10.2009 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5 (92). – С. 85.

104. Гридчин, А.М. Исследование свойств асфальтобетона на щебне и отсеве дробления кварцитопесчаника / А.М. Гриндин // [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа: www.gvozdik.ru/analit/2533.html. – Дата доступа: 26.03.2005.

105. Использование местных материалов и отходов промышленности для строительства и ремонта автомобильных дорог. – Москва: ЦБНТИ, 1972. – № 4. – 62 с. – (Обзорная информация).

106. Ставицкий, В.Д. Асфальтобетоны, улучшенные осадком городских сточных вод / В.Д. Ставицкий, Л.А. Федоров // [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа: www.hata.by/gh/102003/102003-4.html. – Дата доступа: 21.03.2005.

107. Семенюк, С. Д. Использование промышленных отходов при производстве строительных материалов, изделий и конструкций / С. Д. Семенюк, А. А. Городецкий, А. И. Ермаков // В кн. Интерстроймех – 2002: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Могилёв, МГТУ, 2002 – С. 375–377.

108. Романюк, В.Н. Технология производства асфальтобитумных смесей на основе капсулированного битума / В.Н. Романюк, Я.Н. Ковалев // Проблемы повышения качества и ресурсосбережения в дорожной

Витебский государственный технологический университет

отрасли: сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. / Минск: УП «Технопринт», 2003. – С. 252.

109. Капсулирование битума химически совместимой полимерной добавкой и свойства модифицированного вяжущего / В.Н. Романюк [и др.] // Известия Белорусской инженерной академии. – 2003. – № 6. – С. 55–61.

110. Леонович, И.И. Особенности применения нефтяных битумов в дорожном строительстве / И.И. Леонович, Я.В. Колоскова // Проблемы повышения качества и ресурсосбережения в дорожной отрасли: сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. / Минск: УП «Технопринт», 2003. – С. 223–227.

111. Кравченко, С.Е. Форма зёрен минеральных наполнителей как одна из возможных причин трещинообразования в асфальтовом бетоне / С.Е. Кравченко, Д.Г. Игошкин, В.В. Гришанов // Строительство и эксплуатация автомобильных дорог и мостов: сб. науч. трудов / РУП «БелдорНИИ» – Минск, 2002. – Вып. 14. – Ч. 1. – С. 96–99.

112. Веренько, В.А. Особенности структурообразования и свойств щебёночно-мастичных асфальтобетонов / В.А. Веренько, В.В. Занкович // Строительство и эксплуатация автомобильных дорог и мостов: сб. науч. трудов / РУП «БелдорНИИ» – Минск, 2002. – Вып. 14. – Ч. 1. – С. 47–54.

113. Кашевская, Е.В. Регенерация асфальтобетонов. Монография // Под ред. И.И. Леоновича. – Минск: Дизайн ПРО, 2003. – 192 с., ил.

114. Савченко, Е.А. использование металлургических шлаков БМЗ в дорожном строительстве / Е.А. Савченко // Сб. трудов Белдорнии (2002 г. юбилейный выпуск), Ч. II. – 6 с.

115. Веренько, В.А. Прогноз долговечности дорожных покрытий – новое направление в диагностике / В.А. Веренько // Строительство и эксплуатация автомобильных дорог и мостов: сб. науч. трудов / РУП «БелдорНИИ» – Минск, 2002. – Вып. 14. – Ч 1. – С. 36–42.

116. Веренько, В.А. Методы оценки и пути повышения долговечности асфальтобетонных покрытий / В.А. Веренько // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета и Северо-восточного научного центра транспортной академии Украины: сб. науч. трудов / Изд-во ХНАДУ, 2002. – Вып. 19. – С. 98–101.

117. Веренько, В.А. Пути повышения качества и снижения материалоёмкости дорожных одежд / В.А. Веренько // Проблемы повышения качества и ресурсосбережения в дорожной отрасли: сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. / Минск: УП «Технопринт», 2003. – С. 93–99.

118. Гришанов, В.В. Влияние структурно-механических и эксплуатационных факторов на усталостные свойства асфальтобетона / В.В. Гришанов, С.Е. Кравченко // Проблемы повышения качества и ресурсосбережения в дорожной отрасли: сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. / Минск: УП «Технопринт», 2003. – С.159–162.

Витебский государственный технологический университет

119. Новый метод определения параметров сдвигоустойчивости / В.А. Веренько [и др.] // Строительство и эксплуатация автомобильных дорог: сб. науч. трудов / РУП «БелдорНИИ» – Минск, 2003. – Вып. 15. – Ч. 1. – С. 87–92.

120. СТБ 1033–96. Смеси асфальтобетонные, дорожные, аэродромные и асфальтобетон. – Минск : Министерство архитектуры и строительства, 1996. – 16 с.

121. СТБ 1115–2004. Смеси асфальтобетонные, дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Методика испытаний. – Минск : РУП «Минсктиппроект», 2004. – 36 с.

122. Гречаников, А. В. Физико-химические основы технологии комплексной утилизации отходов ТЭЦ / А. В. Гречаников, А. П. Платонов, С. Г. Ковчур, И. И. Лиштван // Природные ресурсы. – 2005. – № 1. – С. 106–109.

123. Справочник химика / [Ред. коллегия: акад. Б. П. Никольский (гл. ред.) и др.]. – 3-е изд., испр. – Ленинград : Химия, Ленингр. отд-ние, 1971. – Т. 2.: Основные свойства неорганических и органических соединений. – 1168 с.

124. Гречаников, А. В. Использование неорганических отходов при производстве асфальтобетона / А. В. Гречаников, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур, А. П. Платонов // Вестник УО «ВГТУ». – 2008. – Вып. 15. – С.189–194.

125. Платонов, А. П. Получение асфальтобетона с использованием отходов, образующихся на ТЭЦ / А. П. Платонов, В. А. Кондратенкова, С. Г. Ковчур // Ресурсосберегающие экотехнологии : возобновление и экономия энергии, сырья и материалов // 4-я Междунар. науч.-техн. конф. : тез. докл., Гродно, 11–13 окт. 2000 г. / НАНБ. – 2000. – С. 149.

126. Гречаников, А. В. Использование отходов ТЭЦ в асфальтобетонных смесях / А. В. Гречаников // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : сб. материалов Междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 10–12 дек. 2005 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т. – Минск, 2005. – С. 55–58.

Витебский государственный технологический университет

Приложение А

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ

ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 12397

Способ производства полистирольной фасадной краски

выдадзены
Нацыянальным цэнтрам інтэлектуальнай уласнасці
ў адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
«Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры»

Патэнтаўладальнік (патэнтаўладальнікі):
Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет" (BY)

Аўтар (аўтары):
Платонов Александр Петрович; Ковчур Андрей Сергеевич; Ковчур Сергей Григорьевич (BY)

Заяўка № **a 20070893** Дата падачы: 2007.07.16

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры вынаходстваў: 2009.06.16

Дата пачатку дзеяння: 2007.07.16

Генеральны дырэктар Л.І. Варанецкі

Витебский государственный технологический университет

Приложение Б

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ

ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 12397

Способ производства полистирольной фасадной краски

выдадзены
Нацыянальным цэнтрам інтэлектуальнай уласнасці
ў адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
«Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры»

Патэнтаўладальнік (патэнтаўладальнікі):
Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет" (BY)

Аўтар (аўтары):
Платонов Александр Петрович; Ковчур Андрей Сергеевич; Ковчур Сергей Григорьевич (BY)

Заяўка № **a 20070893** Дата падачы: **2007.07.16**

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры вынаходстваў: **2009.06.16**

Дата пачатку дзеяння: **2007.07.16**

Генеральны дырэктар Л.І. Варанецкі

Витебский государственный технологический университет

Приложение В

ДЗЯРЖАЎНЫ КАМІТЭТ
ПА НАВУЦЫ І ТЭХНАЛОГІЯХ
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ

НАЦЫЯНАЛЬНЫ ЦЭНТР
ІНТЭЛЕКТУАЛЬНАЙ УЛАСНАСЦІ

ПАТЭНТ

№ 8920

У адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
"Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры"
выдадзены сапраўдны патэнт на вынаходства:

Композиция для покрытия

Патэнтаўладальнік:
Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет" (BY)

Аўтар (аўтары):
Платонов Александр Петрович; Ковчур Сергей Григорьевич; Гречаников Александр Викторович (BY)

Заяўка № **a 20040146**

Прыярытэтныя звесткі: **(22) 2004.02.27**

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры вынаходстваў: **2006.11.04**
Дата пачатку дзеяння: **2004.02.27**

Генеральны дырэктар *Л.И. Воронецкий*

0007170

Витебский государственный технологический университет

Приложение Г

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ

ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 12396

Лакокрасочная композиция для разметки автомобильных дорог

выдадзены
Нацыянальным цэнтрам інтэлектуальнай уласнасці
ў адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
«Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры»

Патэнтаўладальнік (патэнтаўладальнікі):
Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет" (BY)

Аўтар (аўтары):
Платонов Александр Петрович; Ковчур Андрей Сергеевич; Ковчур Сергей Григорьевич (BY)

Заяўка № **a 20070892** Дата падачы: **2007.07.16**

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры вынаходстваў: **2009.06.16**

Дата пачатку дзеяння: **2007.07.16**

Генеральны дырэктар Л.І. Варанецкі

Витебский государственный технологический университет

Приложение Д

ДЗЯРЖАЎНЫ КАМІТЭТ
ПА НАВУЦЫ І ТЭХНАЛОГІЯХ
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ

НАЦЫЯНАЛЬНЫ ЦЭНТР
ІНТЭЛЕКТУАЛЬНАЙ УЛАСНАСЦІ

ПАТЭНТ

№ 8764

У адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь
"Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры"
выдадзены сапраўдны патэнт на вынаходства:

Асфальтобетонная смесь с отходами ТЭЦ

Патэнтаўладальнік:
Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет" (BY)

Аўтар (аўтары):
Платонов Александр Петрович; Ковчур Сергей Григорьевич; Гречаников Александр Викторович (BY)

Заяўка № a 20031083

Прыярытэтныя звесткі: **(22) 2003.11.24**

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры вынаходстваў: **2006.09.21**

Дата пачатку дзеяння: **2003.11.24**

Генеральны дырэктар *Л.И. Воронецкий*

0006652

Витебский государственный технологический университет

Научное издание

Ковчур Андрей Сергеевич
Гречаников Александр Викторович
Манак Павел Иванович
Ковчур Сергей Григорьевич

КОМПЛЕКСНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ВОДОНАСОСНЫХ СТАНЦИЙ И ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ

Монография

Редактор *Н. В. Медведева*
Корректор *Н. В. Медведева*
Компьютерная верстка *В. А. Сюборова*

Подписано к печати 12.11.2018. Формат 60x90 $^{1}/_{16}$. Усл. печ. листов 10,25 .
Уч.-изд. листов 11,7. Тираж 100 экз. Заказ № 323.

Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»
210038, Беларусь, г. Витебск, Московский пр., 72.
Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.

Витебский государственный технологический университет