

УДК 691.544

Медяник Ю.В. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: julia-707@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Исследование свойств смешанных цементов с наполнителем из шламовых отходов теплоэлектростанций

Аннотация

Изучена возможность применения шлама водоумягчения ТЭЦ в качестве добавки-наполнителя в смешанных цементах для получения низкомарочных строительных растворов. Исследовано влияние шлама на изменение нормальной густоты и сроки схватывания цементного теста, равномерность изменения его объема и прочность цементного камня. Показана эффективность совместного применения суперпластификатора С-3 и наполнителя из шлама водоумягчения в составах смешанных цементов и выполнена математическая обработка результатов исследования.

Ключевые слова: смешанные цементы, наполнитель, шлам водоумягчения, суперпластификатор.

Шламовые отходы образуются в результате химводоочистки и умягчения воды на ТЭЦ и являются одним из многотоннажных побочных продуктов энергетической отрасли промышленности. Химический состав шламов обусловлен особенностями технологических процессов их образования и представлен в основном CaCO_3 (до 80 %), MgCO_3 (3-4 %), SiO_2 (4-5 %), Al_2O_3 (2-3 %), Fe_2O_3 (3-5 %).

Длительное хранение шламов в специальных шламонакопителях и на полигонах промышленных отходов загрязняет окружающую среду в результате инфильтрации в почву, подземные воды, выноса пыли с поверхности накопителей и полигонов в атмосферу. Нарастающие мощности потребления химически подготовленной воды для нужд промышленного производства способствуют ежегодному увеличению количества шлама, что требует выделения для его хранения дополнительных земельных участков, последующая эксплуатация которых без специальной очистки невозможна. В связи с этим поиск путей утилизации шламовых отходов является актуальной задачей.

В настоящее время применяются следующие технологические схемы обращения со шламовыми отходами [1, 2]:

1. Хранение в шламонакопителях;
2. Захоронение (подземное захоронение, на оборудованных полигонах, в хранилищах-реакторах);
3. Термический пиролиз и сжигание.

Имеется также опыт использования шламов в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения для известкования кислых почв. Однако предлагаемые способы утилизации шлама не решают экологическую проблему. С позиции наиболее полной утилизации данного отхода, наилучший эффект может быть достигнут при использовании шламов в качестве сырья для производства строительных материалов.

Известны разработки по применению шлама водоумягчения для получения гипсовых вяжущих и материалов на их основе, цементно-песчаных растворов, в качестве добавок в производстве бетонов, керамического кирпича, тротуарной плитки, лакокрасочных материалов [3-7]. Учитывая стабильность химического состава шлама и значительное содержание карбоната кальция (до 80 %), большой интерес представляет изучение возможности его применения в качестве заменителя природных карбонатных наполнителей в смешанных цементах для получения низкомарочных строительных растворов. Особую актуальность данные исследования приобретают для регионов, не имеющих собственного производства цемента, к числу которых относится и Республика Татарстан.

Исходя из вышеизложенного, целью работы являлась разработка составов и изучение основных физико-технических свойств смешанных цементов с наполнителем из шлама водоумягчения ТЭЦ.

Для проведения опытов применялись портландцементы марки ПЦ400-Д20 Ульяновского завода (C_3S – 59 %, C_2S – 18,1 %, C_3A – 7,6 %, C_4AF – 13,1 %) и Мордовского завода (C_3S – 62 %, C_2S – 19 %, C_3A – 6 %, C_4AF – 12 %), а также марки ПЦ500-Д0 Вольского завода (C_3S – 63 %, C_2S – 18,8 %, C_3A – 4,2 %, C_4AF – 14 %). Для получения минеральной добавки-наполнителя использовался шлам водоумягчения (ШВУ) Казанской ТЭЦ-1 (рис. 1). Смешанные цементы получали перемешиванием товарных портландцементов с добавкой-наполнителем из ШВУ в лабораторной шаровой мельнице. Степень наполнения цемента составляла от 5 до 50 %.



Рис. 1. Технологическая схема получения добавки-наполнителя из шлама водоумягчения

На первом этапе изучалось влияние наполнителя на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста, равномерность изменения его объема и прочность цементного камня.

Исследования показали, что при введении тонкомолотого наполнителя водопотребность вяжущего повышается (рис. 2). При максимальном содержании наполнителя в количестве 50 % водопотребность Ульяновского и Вольского цементов увеличивается на 69 и 59 % соответственно. Общая закономерность изменения нормальной плотности цементного теста от содержания шлама для смешанного вяжущего, приготовленного на портландцементе Мордовского завода, сохраняется. Однако водопотребность полученного вяжущего по сравнению с контрольным составом (без шлама) при введении 50 % наполнителя возрастает не столь значительно – на 37,5 %.

Уменьшение доли клинкерной составляющей и рост водопотребности смешанных цементов способствуют уменьшению плотности структуры новообразований, увеличению микропористости и понижению адгезионных связей в системе «цемент-наполнитель», что закономерно приводит к снижению прочности образцов цементного камня. Как видно на рисунке 3, при введении 5 % наполнителя прочность образцов сохраняется на уровне с контрольным составом без наполнителя (для Мордовского цемента) или снижается незначительно (для Ульяновского и Вольского цементов). Дальнейшее увеличение степени наполнения портландцементов шламом до 50 % приводит к снижению прочности образцов. Полученные данные коррелируют с результатами влияния количества наполнителя на изменение нормальной плотности цементного теста (рис. 2).

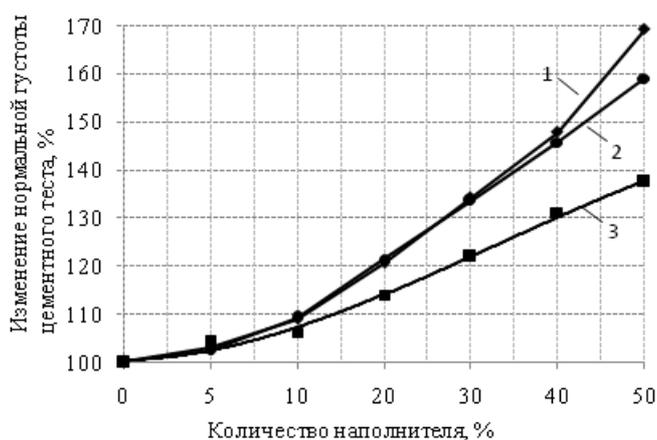


Рис. 2. Влияние содержания шлама на изменение нормальной плотности цементного теста:
1 – Ульяновский цемент, 2 – Вольский цемент, 3 – Мордовский цемент

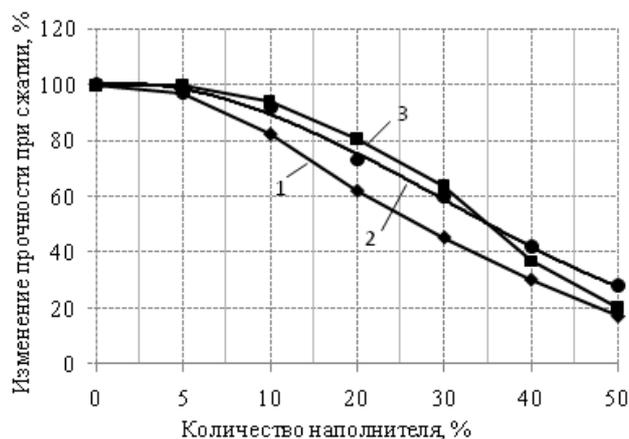


Рис. 3. Влияние содержания шлама на прочность цементного камня:
1 – Ульяновский цемент, 2 – Вольский цемент, 3 – Мордовский цемент

В табл. 1 приведены результаты влияния наполнителя из ШВУ на сроки схватывания цементного теста. Исследование проводилось на составах с водоцементным отношением, соответствующим нормальной плотности цементного теста. Из таблицы видно, что введение шлама в количестве 5-10 % в состав Ульяновского и Мордовского портландцементов приводит к ускорению начала схватывания и не оказывает существенного влияния на изменение конца схватывания цементного теста. Отмечаемое сокращение сроков начала схватывания может быть объяснено повышением степени гидратации вяжущего вследствие раздвижки зерен клинкера частицами шлама, а также более интенсивным отвердеванием алюминатных составляющих портландцементного клинкера в присутствии тонкодисперсного карбонатного наполнителя и усилением их роли в формировании устойчивой структуры цементного камня [8]. Увеличение содержания шлама свыше 20 % замедляет сроки схватывания цементного теста, что связано с уменьшением доли клинкерной составляющей в составе смешанного цемента и ростом водовязущего отношения.

Все образцы также выдержали испытания на равномерность изменения объема.

Таблица 1

**Влияние содержания добавки-наполнителя из шлама водоумягчения
на сроки схватывания цементного теста**

Вид цемента	Содержание наполнителя, %	Водовязущее отношение, В/В	Сроки схватывания, час-мин.	
			начало	конец
1	2	3	4	5
Ульяновский	-	0,257	2-35	4-45
	5	0,256	1-40	4-30
	10	0,28	2-00	5-00
	20	0,31	2-30	6-45
	30	0,345	2-55	7-35
	40	0,38	3-15	8-35
	50	0,435	4-00	9-15
Мордовский	-	0,32	2-50	5-20
	5	0,333	1-55	4-50
	10	0,34	2-30	4-55
	20	0,365	2-45	5-55
	30	0,39	3-15	6-00
	40	0,42	3-25	6-35
	50	0,44	3-55	7-40
Вольский	-	0,247	4-00	6-00
	5	0,253	3-55	6-10
	10	0,27	4-50	7-15
	20	0,3	5-30	8-20
	30	0,33	5-55	9-55
	40	0,36	6-40	10-40
	50	0,393	6-55	11-45

Выявленные закономерности позволили сделать предположение о необходимости введения в состав смешанных цементов пластифицирующей добавки. В связи с этим на втором этапе изучалось влияние суперпластификатора С-3 на водопотребность смешанных цементов и прочность цементного камня. Объектом исследования служили смешанные цементы, изготовленные на Ульяновском и Мордовском портландцементях. На рисунках 4, 5 приведены результаты исследования при содержании шлама в образцах в количестве 20 %.

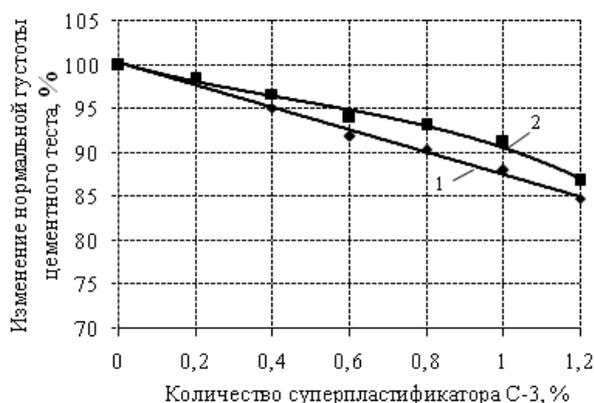


Рис. 4. Влияние суперпластификатора С-3 на изменение нормальной плотности цементного теста из смешанных вяжущих: 1 – 80 % Ульяновского цемента + 20 % шлама, 2 – 80 % Мордовского цемента + 20 % шлама

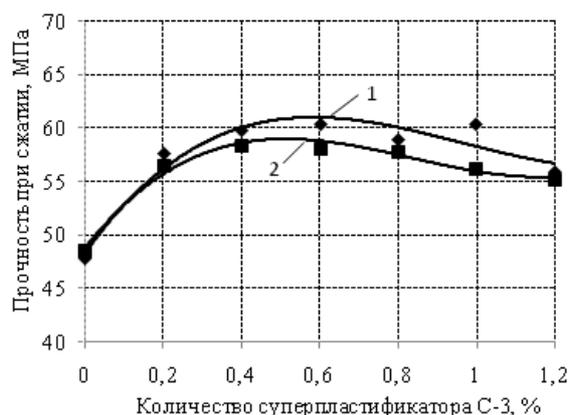


Рис. 5. Влияние суперпластификатора С-3 на прочность цементного камня:
1 – 80 % Ульяновского цемента + 20 % шлама, 2 – 80 % Мордовского цемента + 20 % шлама

Результаты показали, что при максимальной дозировке С-3 в количестве 1,2 % нормальная густота цементного теста снижается по сравнению с контрольным образцом (без суперпластификатора) на 15,2 % и 13,2 % соответственно для смешанных вяжущих, полученных на основе Ульяновского и Мордовского портландцементов. Эффективная дозировка суперпластификатора, необходимая для достижения максимальной прочности исследуемых образцов, составляет 0,5-0,6 % для вяжущего на основе Ульяновского цемента и 0,4-0,5 % для вяжущего на основе Мордовского цемента. При этом прочность образцов цементного камня повышается на 20 % и 17 % соответственно.

В табл. 2 приведены результаты математической обработки зависимости свойств смешанных цементов от содержания наполнителя из ШВУ (x_1), тонкости его помола (x_2) и количества суперпластификатора С-3 (x_3). Границы области изменения переменных факторов определялись на основе результатов проведенных ранее исследований и по данным литературных источников [9-12].

Таблица 2

Уравнения регрессии, характеризующие зависимости свойств смешанных цементов от содержания, тонкости помола наполнителя из ШВУ и суперпластификатора С-3

Показатели	Уравнения регрессии
Начало схватывания цементного теста	$y = 199,37 + 67,37x_1 + 24,37x_2 - 14,37x_3 + 21,87x_1x_2 - 6,88x_2x_3$
Конец схватывания цементного теста	$y = 422,5 + 102,5x_1 + 32,5x_2 - 27,5x_3 + 27,5x_1x_2$
Активность смешанного цемента	$y = 25,3 - 13,54x_1 + 0,455x_2 - 0,4x_3 - 0,51x_1x_2 + 0,695x_2x_3 - 0,695x_1x_2x_3$

В результате проведенных исследований были определены рациональные соотношения наполнителя из ШВУ и суперпластификатора С-3, при которых достигаются необходимые показатели сроков схватывания и активности смешанного вяжущего с наименьшим расходом портландцемента. Разработанные составы смешанных цементов с содержанием наполнителя 10-35 % и С-3 в количестве 0,2-0,7 % могут быть рекомендованы для получения низкомарочных строительных растворов.

Применение полученных результатов на практике открывает возможности для решения комплексной задачи экономии природных ресурсов, расширения местной сырьевой базы и номенклатуры смешанных цементов, а также утилизации побочного продукта энергетической отрасли промышленности.

Список библиографических ссылок

1. Пасенко А.В. Экологический аспект схем обращения с отходами водоочистки теплоэлектростанций // Экологическая безопасность, 2012, № 2. – С. 29-32.
2. Вознесенский В.В., Феофанов Ю.А. Экологические технологии: проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод // Инженерная экология, 1999, № 1. – С. 2-7.
3. Валеев Р.Ш., Шайхиев И.Г. Способ применения шламовых отходов водоподготовки в строительных материалах с использованием суперпластификатора MELFLUX 1641F // Вестник Казанского технологического университета, 2012, № 10. – С. 111-113.
4. Авксентьев В.И., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Шлам химической водоочистки – эффективный наполнитель в самоуплотняющихся песчаных бетонах // Известия КГАСУ, 2014, № 4 (30). – С. 249-254.
5. Киушкин Э.В. Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Нижний Новгород, 2002. – 24 с.
6. Руссу И.В., Горбатьюк А.П., Колесник И.П. Утилизация отходов водоподготовки ТЭЦ для производства защитных лакокрасочных покрытий // Вестник национального технического университета «ХПИ», 2009, № 45. – С. 28-33.
7. Пасенко А.В. Применение шламовых отходов водоочистки теплоэлектростанций в производстве тротуарной плитки // Вестник Кременчугского национального университета, 2011, № 6 (71). – С. 157-160.
8. Медяник Ю.В. Исследование характера новообразований цементного камня при твердении в присутствии карбонатсодержащего наполнителя // Известия КГАСУ, 2013, № 4 (26). – С. 233-239.
9. Медяник Ю.В., Секерина Н.В., Рахимов Р.З. Штукатурные сухие смеси с использованием минерального сырья РТ // Известия КГАСА, 2003, № 1. – С. 51-53.
10. Соломатов В.И., Тахиров М.К., Мд. Тахер Шах. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 264 с.
11. Изотов В.С., Кириленко О.Б. Оптимизация состава смешанного вяжущего и особенности процессов его твердения // Цемент и его применение, 2001, № 6. – С. 25-26.
12. Соломатов В.И., Кононова О.В. Особенности формирования свойств цементных композиций при различной дисперсности цементов и наполнителей // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1991, № 8. – С. 50-53.

Medyanik Y.V. – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: julia-707@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Study of the properties of mixed cements filled with sludge waste from thermal power plants**Resume**

Sludge wastes are generated in large quantities as a result of softening of water in thermal power plants. They are stored at landfills and pollute the environment. Disposal of sludge in the production of construction materials is an important task. The article deals with the problems of sludge wastes after water softening power plants by means of its usage as a filler for mixed cements. The author researches the influence of sludge in an amount of 5-50 % on physical and technical characteristics of cements: the normal consistency, the setting time of cement grout and the strength of cement stone. Introduction sludge leads to an increase of normal density and slower setting time of cement grout. Application of sludge in an amount of more than 5 % lowers the

strength of the cement stone. Superplasticizer was used to adjust the properties of mixed cements filled with sludge water softening. The optimal ratio of filler and superplasticizer which achieved the best setting time of cement paste and the activity of the binder mixed with the lowest consumption of Portland cement have been identified. Application of the results obtained in practice will solve environmental problems and expand the range of cements for mortars.

Keywords: mixed cements, filler, sludge water softening, superplasticizer.

Reference list

1. Pasenko A.V. Ecological aspect of charts of handling wastes of water treatment in thermal power plant // *Ekologicheskaya bezopasnost*, 2012, № 2. – P. 29-32.
2. Voznesensky V.V., Feofanov Y.A. Environmental Technologies: problems of processing and recycling of sewage sludge // *Inzhenernaya ekologiya*, 1999, № 1. – P. 2-7.
3. Valeev R.S., Shaikhiev I.G. Method of application sludge waste water preparation in construction materials using superplasticizer MELFLUX 1641F // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, № 10. – P. 111-113.
4. Avksentev V.I., Morozov N.M., Khozin V.G. Sludge of chemical water treatment – effective filler in self-compacting sand concrete // *Izvestiya KGASU*, 2014, № 4 (30). – P. 249-254.
5. Kiushkin E.V. Development of environmentally sound technology of chemical water treatment sludge CHP recycling // The master's thesis author's abstract on competition of degree of a Cand. Techn. Sci. – Nizhny Novgorod, 2002. – 24 p.
6. Russu I.V., Gorbatyuk A.P., Kolesnik I.P. Recycling of waste water treatment CHP for production of protective coatings // *Vestnik natsionalnogo tekhnicheskogo universiteta «KHPI»*, № 45. – P. 28-33.
7. Pasenko A.V. Using of water treatment sludge waste from thermal power plants in paving slabs production // *Vestnik Kremenchugskogo natsionalnogo universiteta*, 2011, № 6 (71). – P. 157-160.
8. Medyanik Y.V. The study of character of cement stone neoplasms during the hardening in the presence of carbonate filler // *Izvestiya KGASU*, 2013, № 4 (26). – P. 233-239.
9. Medyanik Y.V., Sekerina N.V., Rakhimov R.Z. Plaster dry mixes using mineral resources of RT // *Izvestiya KGASA*, 2003, № 1. – P. 51-53.
10. Solomatov V.I., Takhirov M.K., Md. Tahir Shah. Intensive technology of concrete. – M.: Stroyizdat, 1989. – 264 p.
11. Izotov V.S., Kirilenko O.B. Optimization of the mixed binder and features of his hardening // *Tsement i yego primeneniye*, 2001, № 6. – P. 25-26.
12. Solomatov V.I., Kononova O.V. Features of formation properties of cement compositions with different dispersion cements and fillers // *Izvestiya vuzov. Stroitelstvo i arkhitektura*, 1991, № 8. – P. 50-53.