

УДК 628.5:621.311.22

DOI 10.52928/2070-1683-2025-41-2-36-41

## ИЗВЕСТЬ НА ОСНОВЕ ШЛАМА ВОДООЧИСТКИ ТЭС

канд. техн. наук, доц. А.А. МЕЖЕНЦЕВ, канд. техн. наук, доц. Г.А. БУРАК  
(Белорусский национальный технический университет, Минск)

Проведен дериватографический анализ шлама водоподготовки в температурном интервале 25–1000°С. На основании полученных данных изучены кинетики образования свободного CaO при прокаливании образцов сухого высокодисперсного шлама при температурах 800–1000°С и шлама, спрессованного в виде таблеток. Для определения температуры взаимодействия CaO с различными добавками были смодифицированы соответствующие смеси с добавками AlOOH и SiO<sub>2</sub>. Показано, что разложение высокодисперсных частиц шлама (CaCO<sub>3</sub>) и взаимодействие их с оксидами, придающими гидравлические свойства извести (AlOOH и SiO<sub>2</sub>), может осуществляться при температуре 1000°С. Были изготовлены образцы балок и определены их прочностные показатели. Рентгеноструктурный анализ образцов показал наличие CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2CaO·SiO<sub>2</sub>. В результате проведенных исследований получена слабогидравлическая известь, с использованием шлама ХВО, что позволяет утилизировать отход и одновременно улучшить экологическую обстановку в Республике Беларусь.

**Ключевые слова:** шлам ХВО, дериватограммы, рентгенограммы, оксид кальция, термообработка, гидравлическая известь.

**Введение.** На тепловых электростанциях вода проходит 2 стадии обработки: предварительную и ионитную. Предочистка проводится методами осаждения: коагуляцией, известкованием и магниальным обескремниванием. При известковании в воду добавляют известковое молоко, которое переводит растворимые бикарбонаты кальция и магния в нерастворимые карбонаты. Затем воду обрабатывают FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (или Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, или FeSO<sub>4</sub>), который, являясь коагулянтом, осаждает все взвеси и примеси в виде коллоидной массы. В процессе коагуляции двухвалентное железо окисляется и образует гидроксид железа (III), на поверхности которого адсорбируются коллоидные примеси воды. В результате сорбции гидроксидом железа (III) коллоидных частиц примесей воды формируются хлопья. Укрупнившиеся хлопья оседают под действием силы тяжести, увлекая за собой взвешенные частицы. Шлам, содержащий 97–99% влаги, обезвоживают. Химический состав шлама (%): SiO<sub>2</sub> – 0–4,9; Fe(OH)<sub>3</sub> – 5,8–7,1; CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 3–9,5; CaCO<sub>3</sub> – 62,8–68,2; CaSO<sub>4</sub> – 3,9–6,6; органические вещества – 5,2–8,9. Фазовый состав шлама: органика – 10%, Fe(OH)<sub>3</sub> – 10%, CaCO<sub>3</sub> – 70%, SiO<sub>2</sub> – 2%, Ca(OH)<sub>2</sub> + Fe(OH)<sub>2</sub> – 3%, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 3%.

Ежегодно образуется до 7 тыс. тонн таких шламов, проблема утилизации которых стоит сегодня особенно остро. Химический состав шлама позволяет его утилизировать при производстве строительных материалов [1].

Положительные результаты наблюдались при получении композиционного гипсового вяжущего из строительного гипса, тонкомолотого кварцевого песка (до 20%) и шлама ХВО (до 15%). При этом не изменяются сроки схватывания, нормальная плотность и не снижаются прочностные показатели, но значительно меньше энергоемкость, т.к. не требуется высокотемпературная обработка смеси [2].

Шлам содержит в своем составе до 10% CaSO<sub>4</sub> и его можно использовать для производства гипса, если нейтрализовать раствором серной кислоты и получить сульфат кальция.



Гипс производится в автоклавах при T = 139°, P = 0,25 МПа, τ = 2,0–2,5 часа [3].

Другим вяжущим, при производстве которого используется большое количество карбонатного компонента (до 75%), является порландцемент, получаемый обжигом при температуре 1450°С. Для интенсификации процесса клинкерообразования в цементную смесь вводится до 1% шлама нейтрализации, что позволяет снизить температуру обжига до 1380°С. Снижение температуры обжига происходит за счет образования эвтектических расплавов при более низких температурах за счет содержания фтора в шламе, который является активным минерализатором [4].

Как видно из фазового состава, основным компонентом шламов является карбонат кальция и его можно использовать для получения воздушной извести.

**Основная часть.** Предварительно был проведен дериватографический анализ сухого высокодисперсного шлама ХВП ТЭС в температурном интервале 25–1000°С (рисунок 1).

Из полученной дериватограммы следует, что пик при 71–78°С, по-видимому, соответствует удалению воды, количество которой не превышает 1% от массы исследуемого образца. Обратный пик с максимумом в районе 300–312°С соответствует разложению органических компонентов шлама, количество которых составляет порядка 5%. При температуре 753–758°С наблюдается основной максимум потери массы образца, связанный с разложением CaCO<sub>3</sub>, и потеря массы образца составляет 24%.

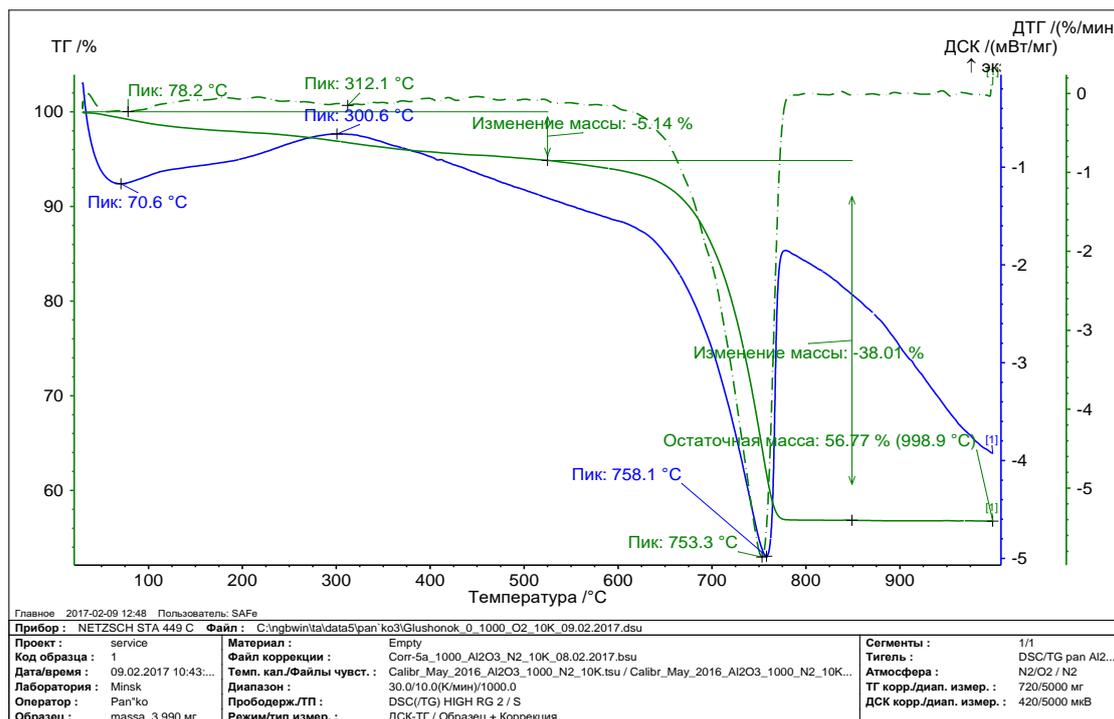


Рисунок 1. – Дериватограмма высокодисперсного шлама ХВО ТЭС

На основании этих данных изучены кинетики образования свободного СаО при прокаливании образцов сухого высокодисперсного шлама при температурах 800°C (кривая 1), 900°C (2), 1000°C (3), образцов мела при температурах 800°C (4) и 900°C (5) и шлама, спрессованного в виде таблеток, которые представлены на рисунке 2.

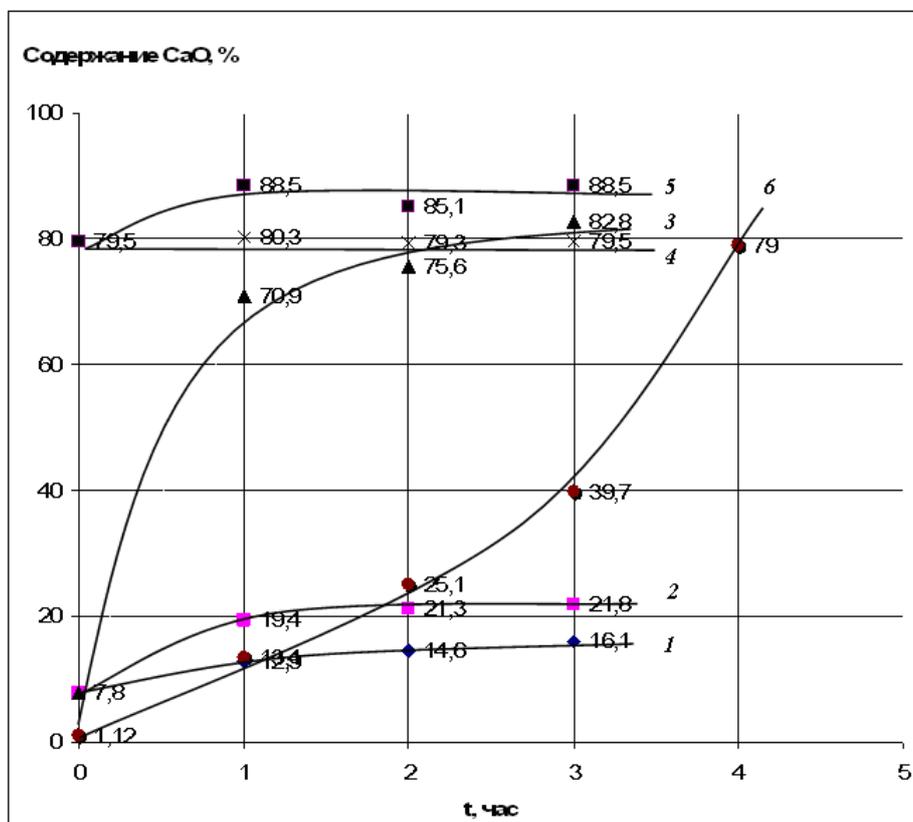


Рисунок 2. – Кинетика изменения содержания СаО для образцов высокодисперсного шлама ХВО ТЭС и образцов мела при различных температурах (высокодисперсный шлам ХВО ТЭС: 1–800°C (кривая 1), 900°C (2), 1000°C (3); образцы мела при температурах 800°C (4) и 900°C (5); шлам, спрессованный в виде таблеток при 800°C (6))

Из этих данных следует, что разложение дисперсных образцов не реализуется в соответствии с полученной на рисунке 1 дериватограммой, а протекает при более высоких температурах. Как следует из кривой 3 рисунка 2, при 1000°C уже через 1 час образуется 71% CaO, что, по-видимому, связано с низкой теплоёмкостью высокодисперсных образцов шлама. Это подтверждается кривой 6 на рисунке 2, полученной для образцов шлама, спрессованных в виде таблеток, когда выход CaO достигает 71% через 4 часа при 800°C.

Для определения температуры взаимодействия оксида кальция с добавками были смодифицированы смеси шлама с добавками AlOOH и SiO<sub>2</sub>.

Сравнение результатов дифференциального термического анализа (ДТА) разложения образцов шлама без добавок (см. образец 1, рисунок 1) и шлама в присутствии AlOOH (образец 2, рисунок 3) и SiO<sub>2</sub> (образец 3, рисунок 4) не показывает существенных различий в наблюдаемых картинах, кроме появления пика при 500°C на рисунке 3. Молярное отношение компоненты шлам : добавка в образцах с AlOOH (см. рисунок 3) и SiO<sub>2</sub> (см. рисунок 4) составляло 1:1. Для всех образцов фиксируется эндотермический процесс разложения CaCO<sub>3</sub> с максимумом при температурах 758°C (см. рисунок 1), 742°C (см. рисунок 3) и 732°C (см. рисунок 4), а пик с максимумом при 500–510°C, по-видимому, соответствует дегидротации бемита по реакции

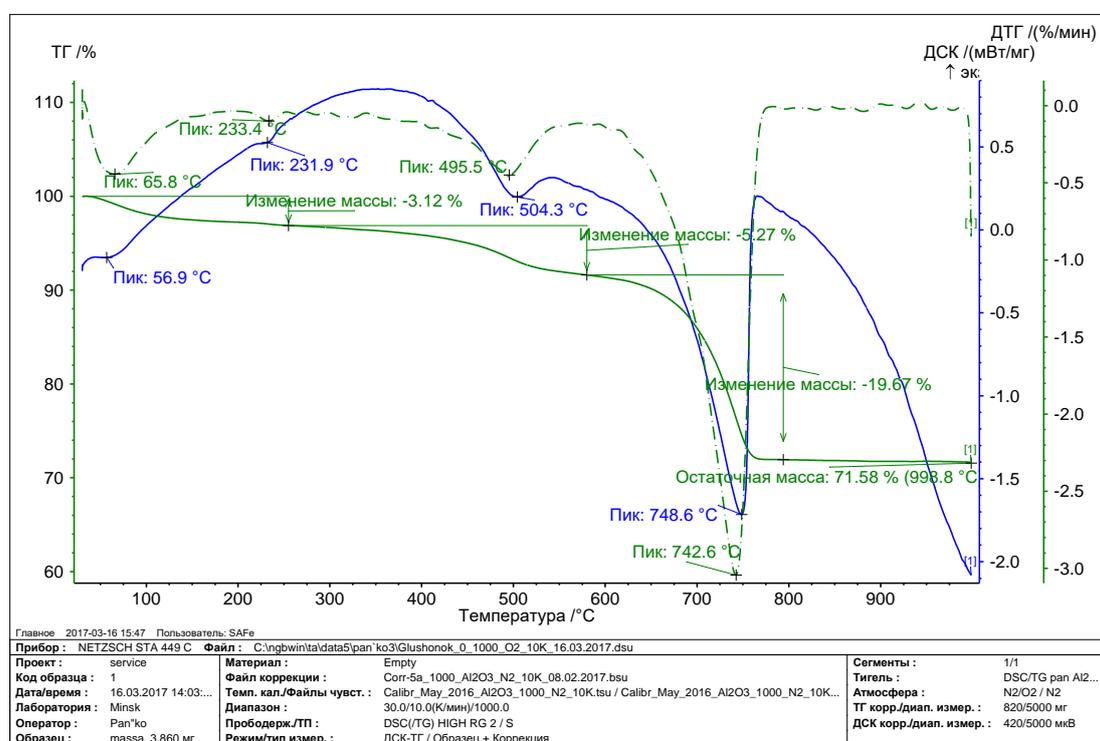


Рисунок 3. – Дериватограмма смеси высокодисперсного шлама ХВО ТЭС с порошком бемита (AlOOH)

Были проведены рентгеноструктурные исследования исходных образцов (1), (2) и (3) и образцов (1), (2), (3), прогретых при 1000°C 2 часа. Исходный шлам идентифицируется на рентгенограмме в виде CaCO<sub>3</sub> в кристаллической модификации кальцит. Рентгенограмма шлама, прогретого при 1000°C 2 часа, не содержит сигналов кальцита, а заменяется рентгенограммой с сигналами от CaO в кристаллической модификации лайм. В исходных образцах (2) и (3) идентифицируются CaCO<sub>3</sub> (кальцит) и AlOOH (бемит) для (2) и CaCO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (кварц) для (3), а в образцах, прогретых при температуре 1000°C 2 часа, наблюдается образование CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для (2) и 2CaO·SiO<sub>2</sub> для (3).

Таким образом, показано, что разложение высокодисперсных частиц шлама (CaCO<sub>3</sub>) и взаимодействие их с оксидами, придающими гидравлические свойства извести (AlOOH и SiO<sub>2</sub>), может осуществляться при температуре в 1000°C.

Исходя из полученных данных по рентгеноструктурному анализу для получения гидравлической извести, был приготовлен образец состава CaCO<sub>3</sub> + AlOOH (1:1 в молярном соотношении) путем прогрева при 1000°C в течение 2 часов. Из полученного материала были сформированы таблетки из шлама и алюмината, кварцевого песка и алюмината, гранитной пыли и алюмината и изучено их водопоглощение в течение 40 суток.

Количество присоединенной воды за 40 суток составляет в среднем 5–8%, и из этого следует, что образуются гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты. То есть полученная гидравлическая известь является слабо-гидравлической.

В связи с таким результатом были получены два образца А и В следующего состава: образец А (шлам + AlOOH + кварцевый песок, молярное отношение 1:1:1) и образец В (шлам + AlOOH + трепел (аморфизирован-

ный SiO<sub>2</sub>), молярное отношение 1:1:1), прогретые 3 часа при 1000°C. Для этих образцов исходного материала были зарегистрированы кривые ДТА, представленные на рисунках 5 и 6, из которых видно, что пики при ~500°C соответствуют удалению воды из бемита и разложению CaCO<sub>3</sub>.

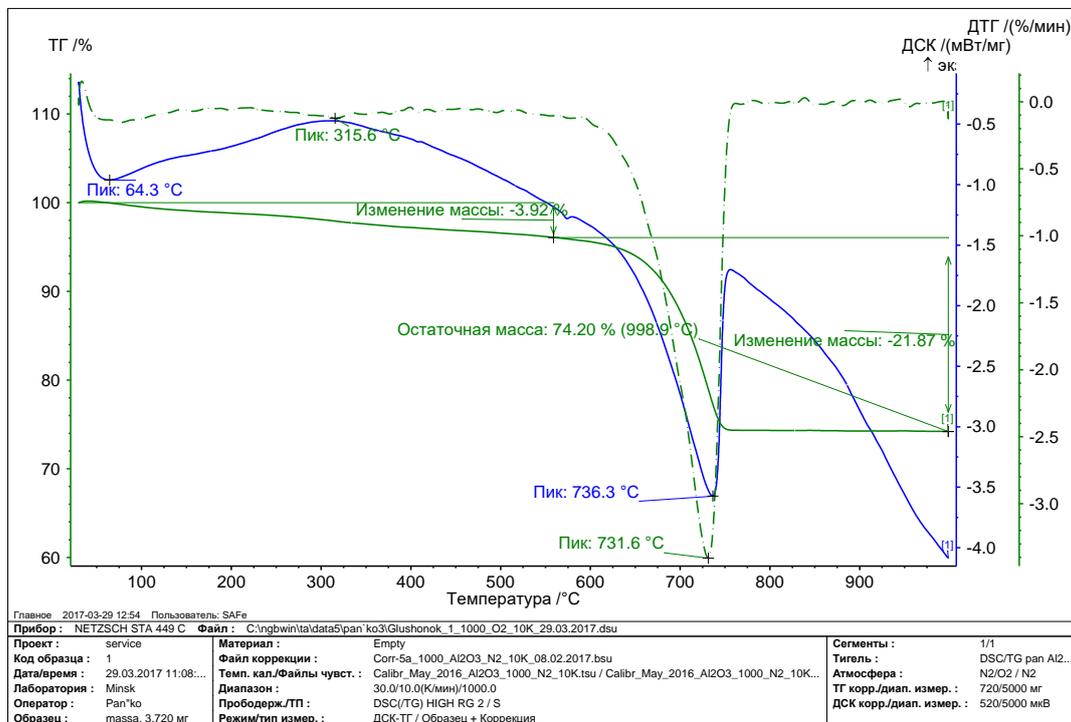


Рисунок 4. – Дериватограмма смеси высокодисперсного шлама ХВО ТЭС с порошком тонкоизмельченного кварца (SiO<sub>2</sub>)

Дериватограммы образцов, содержащих полный набор оксидов: образец А (шлам + AlOOH + кварцевый песок, молярное отношение 1:1:1), представлены на рисунках 5 и 6.

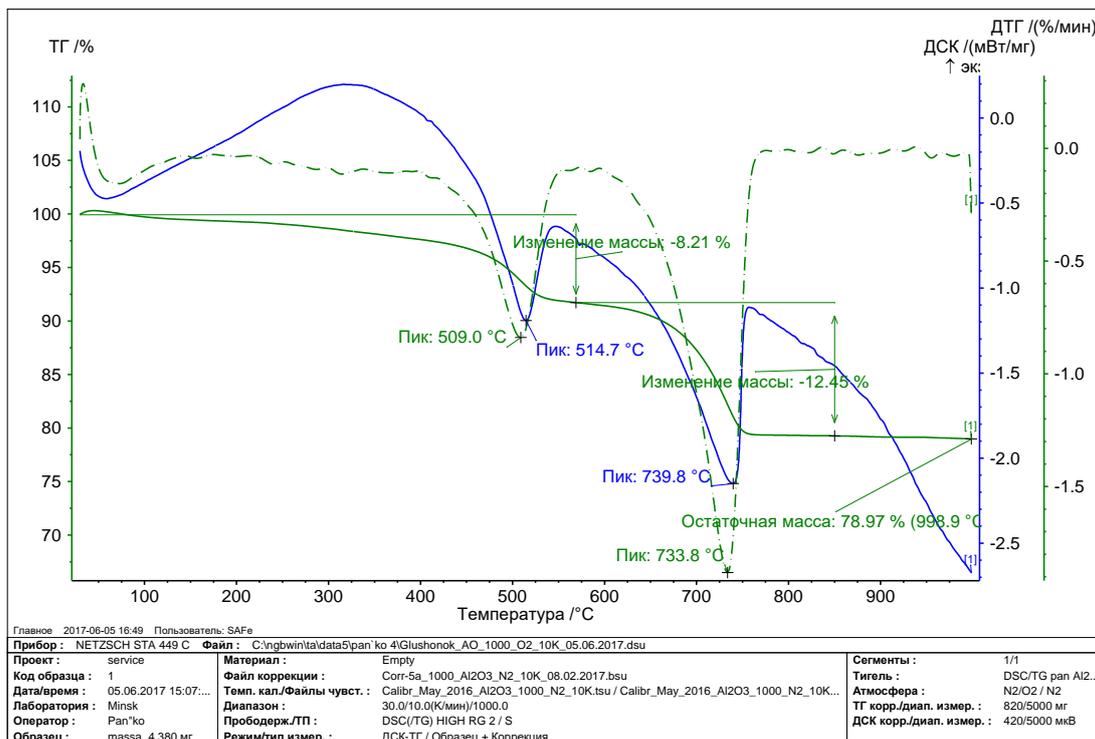


Рисунок 5. – Дериватограмма смеси высокодисперсного шлама ХВО ТЭС с порошком тонкоизмельченного кварца (SiO<sub>2</sub>) и бемита (AlOOH) (образец А)

Рентгеноструктурный анализ образцов А и В (3 часа 1000°C) показал, что для образца А основной кристаллической фазой является кварц и частично присутствует  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . В случае образца В основной фазой является  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и кварц.

Из гидравлической извести А и В были изготовлены балочки 160×40×40 мм с гранитной пылью в качестве наполнителя (2:1 по массе гранитная пыль: гидравлическая известь, полученная из А и В). Балочки, с применением образцов А, легко деформировались, аналогичные образцы В показали  $R_{\text{изгиб}} = 0,7$  МПа и  $R_{\text{сжат.}} = 3,0$  МПа.

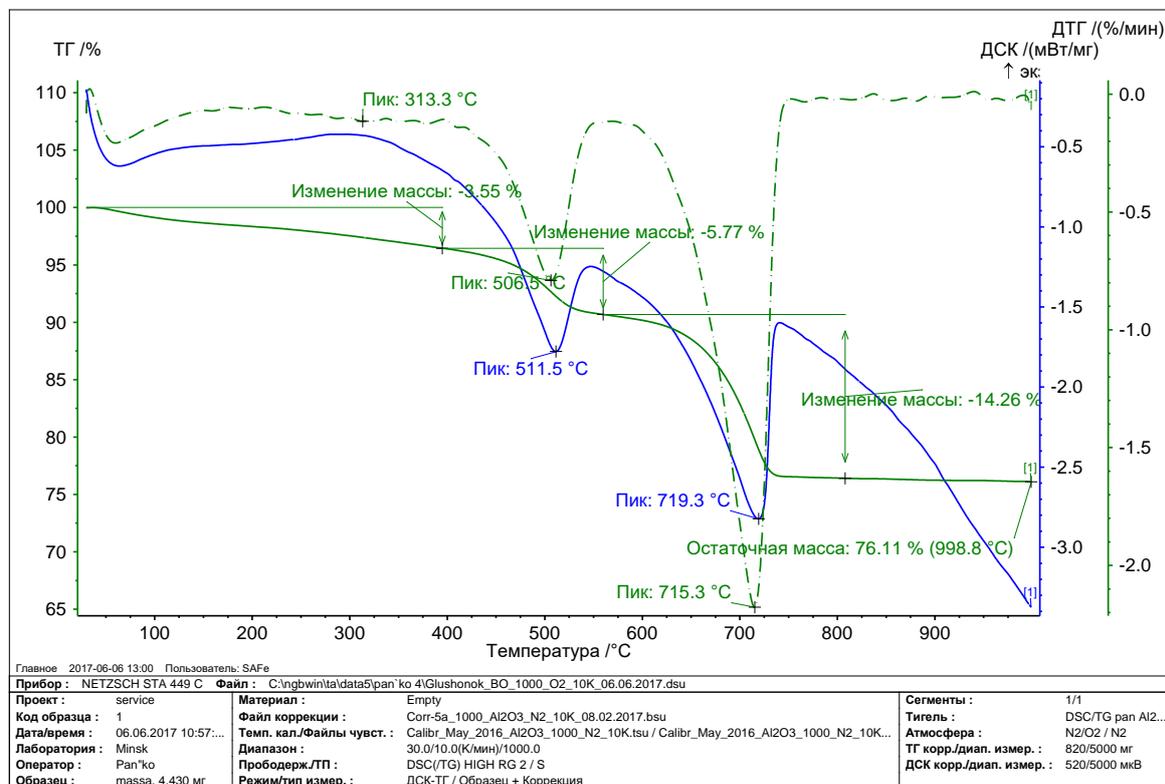


Рисунок 6. – Дериватограмма смеси высокодисперсного шлама ХВО ТЭС с порошком измельченного трепела (аморфизированный  $\text{SiO}_2$ ) и бемита ( $\text{AlOOH}$ )

**Закключение.** Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что одним из перспективных направлений является использование шлама ХВО в строительной индустрии. Шлам химводоподготовки ТЭС может быть рекомендован в качестве сырья для производства извести, так как содержит в большом количестве  $\text{CaCO}_3$  – 62,8–68,2%. Изучены кинетики образования свободного  $\text{CaO}$  при прокаливании образцов сухого высокодисперсного шлама при температурах 800–1000°C. Для определения температуры взаимодействия оксида кальция с добавками были смодифицированы смеси шлама с добавками  $\text{AlOOH}$  и  $\text{SiO}_2$ , и установлено, что разложение высокодисперсных частиц шлама ( $\text{CaCO}_3$ ) и взаимодействие их с оксидами, придающими гидравлические свойства извести ( $\text{AlOOH}$  и  $\text{SiO}_2$ ), может осуществляться при температуре 1000°C. Рентгеноструктурный анализ образцов показал наличие  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Полученную гидравлическую известь можно использовать для приготовления штукатурных и кладочных растворов, предназначенных для сухой и влажной среды, бетонов низких марок. Утилизация шлама ХВО ТЭС осуществляется рационально и проводится по энерго-сберегающей, малоотходной технологии, что отвечает геоэкологическим аспектам использования природного и техногенного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаева Л.А., Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС. – Казань.: КГЭУ, 2012. – 110 с.
2. Валеев Р.Ш. Утилизация шламовых отходов водоочистки в строительной композиции с использованием минерального наполнителя вяжущего // Вестн. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 278–280.
3. Болотова П.А., Качина В.Ю. Рациональные способы водоподготовки и утилизации шламов ВПУ // Новые материалы и технологии их обработки: сб. науч. работ XVIII Республиканской студенческой науч.-техн. конф. / г. Минск (19–20 апреля 2017 г.). – Минск: БНТУ, 2017. – С. 217–218.
4. Войтов И.В., Анкуда М.К., Кузьменков М.И. Применение техногенных продуктов в целях энергосбережения при производстве портландцементного клинкера // Цемент и его применение. – 2022 май-июнь. – С. 56–58.

## REFERENCES

1. Nikolaeva L.A., Boroday E.N. *Resource-saving technology for recycling sludge from water treatment at thermal power plants* // Monograph. – Kazan: KSPEU, 2012. – 110 p.
2. Valeev R.Sh. Utilization of sludge waste from water treatment in a building composition using a mineral binder filler // *Bulletin of the Technological University*. – 2015. – Т. 18, № 20. – P. 278–280.
3. Bolotova P.A., Kachina V.Yu. Rational methods of water treatment and disposal of water treatment sludge // *Novye materialy i tekhnologii ikh obrabotki: sb. nauch. rabot XVIII Respublikanskoi studencheskoi nauch.-tekhn. konf. / g. Minsk (19–20 aprelya 2017 g.)*. – Minsk: BNTU, 2017. – P. 217–218.
4. I.V. Voitov, M.K. Ankuda, M.I. Kuzmenkov. Application of man-made products for energy saving purposes in the production of Portland cement clinker // *Cement and its application*. – May-June 2022. – P. 56–58.

Поступила 18.06.2025

**LIME BASED ON TPP WATER TREATMENT SLUDGE**

**A. MEZHENTSEV, G. BURAK**  
(Belarusian National Technical University, Minsk)

*A derivatographic analysis of water treatment sludge was carried out in the temperature range of 25–1000°C. Based on the data obtained, the kinetics of the formation of free CaO during calcination of samples of dry highly dispersed sludge at temperatures of 800–1000°C and sludge pressed in the form of tablets was studied. To determine the temperature of interaction of CaO with various additives, the corresponding mixtures with AlOOH and SiO<sub>2</sub> additives were modified. It was shown that the decomposition of fine particles of sludge (CaCO<sub>3</sub>) and their interaction with oxides that impart the hydraulic properties of lime (AlOOH and SiO<sub>2</sub>) can be carried out at a temperature of 1000°C. Samples of beams were made and their strength properties were determined. X-ray diffraction analysis of the samples showed the presence of CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2CaO·SiO<sub>2</sub>. As a result of the research, weakly hydraulic lime was obtained using chemical waste sludge, which makes it possible to dispose of waste and at the same time improve the environmental situation in the Republic of Belarus.*

**Keywords:** CW sludge, derivatograms, X-ray diffraction patterns, calcium oxide, heat treatment, hydraulic lime.