



DOI: 10.22363/2313-2310-2024-32-2-136-154

EDN: XIFGUI

УДК 691.42:662.613.1:504.064.45

Научная статья / Research article

Строительная керамика с высокими эксплуатационными характеристиками на основе твердых отходов

Д.А. Немущенко  , В.В. Ларичкин, М.Т. Муравьев, М.А. Неустроев

*«Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,
Российская Федерация*

 nemuschenko@corp.nstu.ru

Аннотация. Наиболее важной экологической проблемой угольной энергетики в России является накопление в золоотвалах твердых отходов – продуктов сжигания угля. Золоотвалы, как правило, располагаются на землях в пределах населенных пунктов и являются источником образования токсичной пыли, загрязнения поверхностных и подземных вод растворимыми соединениями и повышенной радиоактивности. Эффективным решением проблемы накопления золошлаковых отходов является их использование в качестве вторичного сырья в строительной отрасли. В работе физико-химическими методами проведено исследование золошлакового сырья угольных электростанций г. Новосибирска и стеклобоя коммунального происхождения. Разработаны рецептуры строительной керамики при варьировании содержания зол уноса ТЭЦ и стеклобоя, технологии формования, режимы сушки и обжига изделий. Изучено влияние различных способов подготовки сырья (измельчение, фракционирование, прокаливание, механоактивация) и методов обработки и диспергирования керамических масс на физико-механические свойства экспериментальных образцов. Показана возможность получения керамических изделий, соответствующих требованиям нормативных документов к материалам строительного назначения.

Ключевые слова: строительная керамика, угольные электростанции, золошлаковые отходы, утилизация отходов, стекольные отходы

Вклад авторов: *Ларичкин В.В.* – научное руководство, итоговые выводы; *Немущенко Д.А.* – постановка эксперимента, анализ полученных данных, написание текста, итоговые выводы; *Муравьев М.Т., Неустроев М.А.* – получение и испытание экспериментальных образцов, анализ данных.

История статьи: поступила в редакцию 10.06.2023; доработана после рецензирования 12.12.2023; принята к публикации 15.12.2023.

© Немущенко Д.А., Ларичкин В.В., Муравьев М.Т., Неустроев М.А., 2024



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

Для цитирования: Немущенко Д.А., Ларичкин В.В., Муравьев М.Т., Неустроев М.А. Строительная керамика с высокими эксплуатационными характеристиками на основе твердых отходов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2024. Т. 32. № 2. С. 136–154. <http://doi.org/10.22363/2313-2310-2024-32-2-136-154>

High performance building ceramics based on solid waste

Dmitry A. Nemuschenko  , Vladimir V. Larichkin,
Mihail T. Murav'ev, Maksim A. Neustroev

Novosibirsk State Technical University, *Novosibirsk, Russian Federation*

 nemuschenko@corp.nstu.ru

Abstract. The most important environmental problem of coal energy in Russia is the accumulation of solid waste in ash dumps – products of coal combustion. Ash dumps are located on the lands of populated areas and are source of toxic dust, contamination of surface and groundwater with soluble compounds and increased radioactivity. An effective solution to the problem of accumulation of ash and slag waste is its use as secondary raw materials in the construction industry. In this work, physicochemical methods were used to study ash and slag raw materials from coal-fired power plants in Novosibirsk and municipal cullet. Recipes for building ceramics have been developed by varying the content of fly ash and cullet, molding technologies, and modes of drying and firing of products. The influence of various methods of preparing raw materials (grinding, fractionation, ignition, mechanical activation) and methods of processing and dispersing ceramic masses on the physical and mechanical properties of experimental samples was studied. The possibility of obtaining ceramic products that meet the requirements of regulatory documents for construction materials is shown.

Keywords: construction ceramics, coal power plants, ash and slag waste, recycling, glass waste

Authors' contributions. *Larichkin V.V.* – scientific guidance, final conclusions; *Nemuschenko D.A.* – setting up an experiment, analyzing the data obtained, writing the text, final conclusions; *Murav'ev M.T., Neustroev M.A.* – obtaining and testing experimental samples, data analysis.

Article history: received 10.06.2023; revised 12.12.2023; accepted 15.12.2023.

For citation: Nemuschenko DA, Larichkin VV, Murav'ev MT, Neustroev MA. High performance building ceramics based on solid waste. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*. 2024;32(2):136–154. (In Russ.) <http://doi.org/10.22363/2313-2310-2024-32-2-136-154>

Введение

Керамические строительные материалы – стеновой кирпич и облицовочная плитка – продолжают играть важнейшую роль при возведении многоквартирных жилых и производственных зданий в индивидуальном жилищном строительстве.

В период до пандемии COVID-19 эксперты строительного рынка сообщали о снижении производства строительного кирпича в России в связи с уменьшением значительного количества производственных мощностей

(например, за период с 2016 по 2017 г. закрыто 37 предприятий)¹ [1]. Рынок керамической плитки более стабилен в связи с появлением, прежде всего, совместных с зарубежными партнерами предприятий и модернизацией действующих мощностей за счет использования зарубежного оборудования. На данный момент отмечается дефицит керамических изделий в отдельных регионах РФ, где наблюдается рост промышленного и жилищного строительства, в том числе в Новосибирской области. Значительная доля производства керамической плитки отправляется на экспорт, в основном в Казахстан и Беларусь.

Также эксперты отмечают дефицит керамического сырья в связи с выработкой крупных месторождений и отсутствием необходимой инфраструктуры для освоения новых залежей. Во многих российских регионах отсутствуют месторождения глины необходимого качества для производства стеновой и облицовочной керамики, существующие залежи суглинков и супесей имеют небольшую мощность отложений и нестабильный состав. Стратегией развития промышленности строительных материалов предусмотрено значительное увеличение доли использования отходов в строительных изделиях [1–2]².

Актуальность работы связана с проблемой утилизации многотоннажных золошлаковых отходов угольной энергетики, особенно острой для тепловых электростанций города Новосибирска. Золошлаковые отходы (ЗШО) давно зарекомендовали себя в качестве компонентов строительных материалов, так как строительная отрасль способна поглощать наиболее значительные объемы минеральных отходов. Основополагающим трудом, содержащим сведения об использовании золошлаковых отходов энергетики при производстве керамических строительных материалов, является монография С.Ж. Сайбулатова, С.Т. Сулейменова, А.В. Ралко «Золокерамические стеновые материалы» [2], а также серия научных работ указанных авторов в 80-е годы прошлого века. В настоящее время интерес к технологиям получения керамики из ЗШО не ослабевает.

На примере золошлаковой смеси с золоотвала Казанской ТЭЦ-2 показано [3], что добавление отходов в формовочную шихту улучшает физико-механические характеристики стеновых кирпичей и уменьшает их плотность.

¹ См.: Развитие керамической промышленности в России: профессионалы обсудили перспективы отрасли // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 44–47; Стратегия развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ 10 мая 2016 г. № 868-р. М., 2016. С. 64.

² См.: Развитие керамической промышленности в России: профессионалы обсудили перспективы отрасли // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 44–47; Стратегия развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ 10 мая 2016 г. № 868-р. М., 2016. С. 64; ИТС 4-2015. Производство керамических изделий / Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям, введен 2016-07-01. М.: Бюро НДТ, 2015. 235 с.

В рецептурах варьировалось содержание ЗШО от 10 до 25 % при температуре обжига 980 °С. По результатам рентгеноструктурного анализа показано увеличение интенсивности пиков гематита и волластонита при росте количества ЗШО в рецептуре, что привело также к увеличению прочности.

В работах В.З. Абдрахимова с соавторами получены высокомарочные легковесные (теплоизоляционные) кирпичи с высокими физико-механическими показателями при использовании шлака от сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна на Красноярской ТЭЦ-2 [4–5]. Показано, что вовлечение шлака и межсланцевой глины в керамическое производство значительно расширяет сырьевую базу.

Сотрудниками ФГУП «ЦНИИ Геолнеруд»³ было предложено использовать в рецептуре керамической массы наряду с основным компонентом – легкоплавкой глиной – добавку в виде техногенного отхода, состоящего из золы-уноса угольной электростанции (80 %) и пыли уноса печей кальцинации глинозема (20 %). Добавка подбиралась из условия получения соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$. При соотношении легкоплавкой глины к техногенному отходу 85:15 и 90:10 наблюдалось повышение прочности при сжатии изделий до 36 и 47 МПа соответственно.

В работе [6] показано, что на основе золы уноса или золошлаковой смеси Ангренской ТЭЦ, а также стеклобоя возможно получение стеклокристаллов строительного назначения, обладающих преимуществом перед керамическими облицовочными плитками за счет улучшенных прочностных характеристик, долговечности и устойчивости к выцветанию под воздействием солнечного света. В экспериментах температура обработки варьировалась от 850 до 950 °С.

Авторами работы [7] был получен керамический образец из золошлакового отхода с отвала Ново-Зиминской ТЭЦ (Иркутская область) с прочностью при сжатии 27 МПа, водопоглощением 14,5 % и средней плотностью 1550 кг/м³. Рецепт включал золошлаковую смесь, плавленый (NaCl), суперпластификатор (СП-1, ОАО «Полипласт») и может быть использована при получении материала с меньшим весом и низкой теплопроводностью в сравнении с традиционным составом кирпича.

Анализ литературных источников [8–10] показал, что для получения керамических материалов можно использовать ЗШО различных электростанций, но в силу специфики минерального, гранулометрического состава вторичного сырья и его морфологии не всегда представляется возможным распространение разработанных технологий на местные сырьевые материалы.

Целью исследования являлась разработка рецептов строительной керамики, удовлетворяющей требованиям нормативных документов, а также

³ Пат. РФ № 2496742. Керамическая масса / А.В. Корнилов, Е.Н. Пермяков, Т.З. Лыгина, С.В. Морозова – Заяв. 30.05.2012, опубл. 27.10.2013. 2013. Бюл. № 30.

вовлечение в сырьевую базу строительной отрасли максимального количества местных крупнотоннажных отходов. В качестве вторичного сырья для получения керамики использовали золы уноса от сжигания угля на тепловых электростанциях г. Новосибирска и коммунальные стекольные отходы.

Материалы и методы

Рецептуры экспериментальных образцов керамики на *первом этапе* включали два компонента: глинистый компонент и золы уноса Новосибирских ТЭЦ. На *втором этапе* дополнительно вводилась добавка стеклобоя, играющего роль плавня.

Основной компонент шихты – золы уноса сухого отбора от электрофильтров ТЭЦ-3 и ТЭЦ-4 г. Новосибирска. На ТЭЦ-3 сжигаются бурые угли Канско-Ачинского угольного бассейна, на ТЭЦ-4 – каменные угли Кузнецкого бассейна. На данный момент на ТЭЦ-3 функционирует система сухого отбора золы уноса для промышленных потребителей.

Золы уноса проходили исследование комплексом физико-химических методов – определялся гранулометрический, химический, минеральный состав, связующая способность, термические свойства (ДТА, интервалы спекания), потери при прокаливании, радиационная безопасность и др. Более подробно об исследованных золах изложено в [11; 12].

В качестве глинистого компонента использовали подготовленную в производственных условиях глинистую массу (суглинок) с карьера предприятия строительных материалов г. Новосибирска (далее – глина) или бентонитовую глину (далее – бентонит) производителя ОАО «Хакасский бентонит», марка П1Т1.

Стеклобой был получен измельчением стекломатериала (коммунальные отходы – стеклянная тара, оконное стекло) последовательно в щековой дробилке и дисковом истирателе. Из полученного материала отбиралась средняя проба, ситовым методом определялся гранулометрический состав. Гранулометрический состав золы уноса ТЭЦ-3 (для примера) и стеклобоя приведен на рис. 1, для получения экспериментальных образцов использовалась фракция менее 1 мм.

Фазовый состав сырьевых материалов исследовали рентгенофазовым методом (РФА) с применением дифрактометра D8 (Bruker, Германия), $\text{CuK}\alpha$ излучение ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), с высокотемпературной камерой НТК-16 (Anton Paar, Австрия). Результаты исследования приведены в табл. 1, пример дифрактограммы – на рис. 2.

Золы уноса также содержат более сложные минеральные образования – алюмосиликатные соединения – соединения кальция с алюминием, железом, кремнием. В табл. 1 приводится перерасчет таких соединений на оксидную форму с учетом атомной массы. Зола ТЭЦ-4 относится к кислым золам – с высоким содержанием кремнезема, зола ТЭЦ-3 – к высококальциевым – способна при затворении водой проявлять вяжущие свойства.

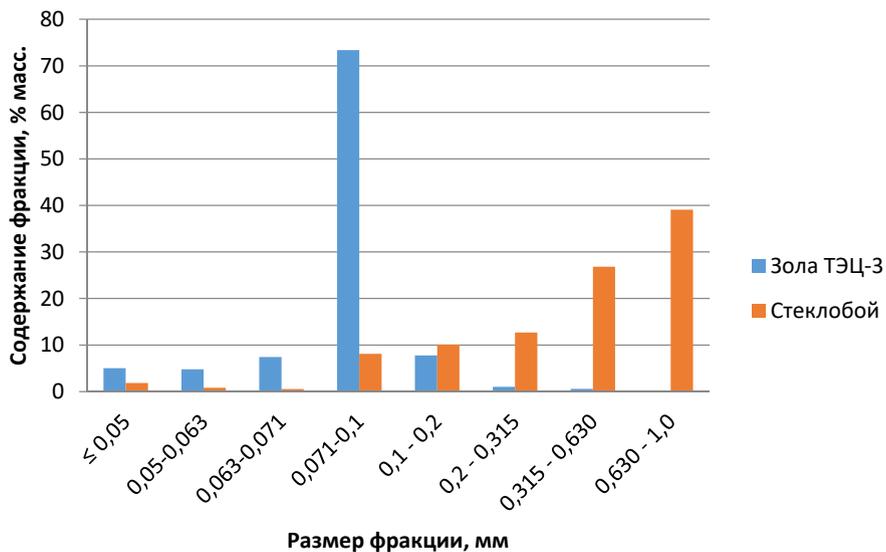


Рис. 1. Гранулометрический состав сырья
 Источник: составлено авторами.

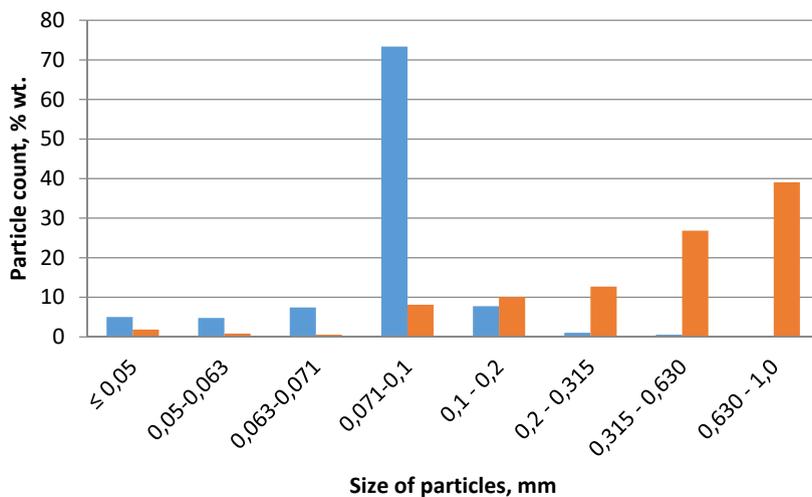


Figure 1. Granulometric composition of raw materials
 Source: compiled by the authors.

Таблица 1. Содержание основных оксидов в сырье

Наименование сырьевого компонента	Оксидный состав, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃
Глина	66,74	13,78	5,65	1,52	1,55	1,90	0,85	2,07	–
Бентонит	46,50	36,00	0,90	0,40	0,30	0,20	–	1,00	0,15
Зола уноса ТЭЦ-3	34,46	9,79	8,30	36,92	8,14	–	–	–	2,40
Зола уноса ТЭЦ-4	44,46	15,22	5,08	3,52	1,23	2,14	–	1,87	–
Стеклобой	71,50	3,30	0,02	5,20	3,20	16,00	–	–	0,20

Источник: составлено авторами.

Table 1. Content of main oxides in raw materials

Name of raw material component	Oxide composition, % wt.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃
Clay	66.74	13.78	5.65	1.52	1.55	1.90	0.85	2.07	–
Bentonite	46.50	36.00	0.90	0.40	0.30	0.20	–	1.00	0.15
Ash waste TPS-3	34.46	9.79	8.30	36.92	8.14	–	–	–	2.40
Ash waste TPS-4	44.46	15.22	5.08	3.52	1.23	2.14	–	1.87	–
Glass waste	71.50	3.30	0.02	5.20	3.20	16.00	–	–	0.20

Source: compiled by the authors.

Определение потерь при прокаливании (п.п.п.) проводили аналогично методике ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». Сущность метода заключается в прокаливании тиглей с навеской пробы при температуре (1000±50) °С. Результаты приведены в табл. 2, от величины потерь при прокаливании зависит плотность керамики и ее водопоглощение. В золе ТЭЦ-3 содержится незначительное количество несгоревших органических остатков, ТЭЦ-4, напротив, будет обеспечивать высокую пористость керамических изделий.

С целью разработки режима обжига керамики определялись интервалы спекания и температуры начала оплавления для сырьевых материалов по аналогии с методикой ГОСТ 21216.9-93 «Сырье глинистое. Метод определения спекаемости глин» с шагом 25 °С. Результаты приведены в табл. 2.

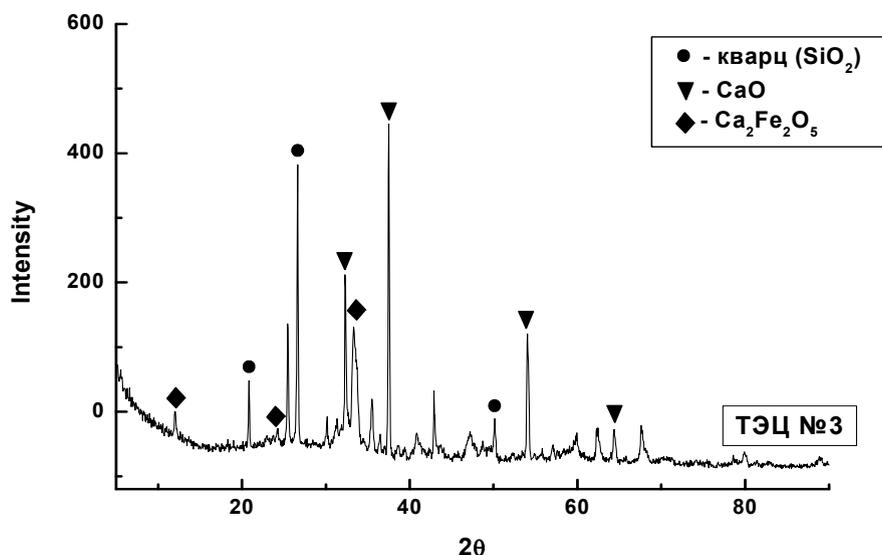


Рис. 2. Дифрактограмма исходной золы ТЭЦ-3
 Источник: составлено авторами /
 Figure 2. X-ray diffraction pattern of the original ash TPS-3
 Source: compiled by the authors.

Таблица 2. Характеристики сырьевых материалов

Сырье	Глина	Бентонит	Зола ТЭЦ-3	Зола ТЭЦ-4	Стеклобой
Потери при прокаливании, масс. %	5,35	5,15	1,40	21,78	–
Интервал спекания, °С	900–1125	1075–1250	1075–1300	1100–1175	630–700 по уплотнению черепка
Температура оплавления / вспучивания, °С	1125	1250	1300	1175	700

Источник: составлено авторами.

Table 2. Characteristics of raw materials

Raw materials	Clay	Bentonite	Ash waste TPS-3	Ash waste TPS-4	Glass waste
Loss by roasting, % wt.	5.35	5.15	1.40	21.78	–
Sintering range, °C	900–1125	1075–1250	1075–1300	1100–1175	630–700 densification of ceramic body
Flowing temperature / bloating temperature, °C	1125	1250	1300	1175	700

Source: compiled by the authors.

Экспериментальные образцы керамики изготавливались методом полусухого прессования. Сухие компоненты смешивали в шаровой мельнице в течение 5 мин, масса увлажнялась (10–12 % по массе) и формовалась при помощи гидравлического пресса при усилии 10 МПа в цилиндрической форме – получали образцы диаметром и высотой 22 мм.

Рецептуры образцов на *первом этапе* (1 и 2 серия в табл. 3) включали глинистый компонент (глина) и золы уноса Новосибирских ТЭЦ-3 и ТЭЦ-4; при этом варьировалось содержание золы уноса в диапазоне от 10 до 90 %.

На *втором этапе* (3 серия в табл. 3) дополнительно вводилась добавка стеклобоя. В качестве глинистого компонента использовали бентонитовую глину как имеющую более стабильный состав и меньше посторонних примесей. Содержание стеклобоя варьировалось в диапазоне от 10 до 60 % массы, большего содержания достичь не удастся, так как при содержании стеклобоя более 60 % (содержание глины менее 30 %) сырец не имеет достаточной прочности. Разработанные составы приведены в табл. 3.

Таблица 3. Компонентный состав экспериментальных образцов

Серия образцов	Компоненты рецептуры	Диапазон содержания компонентов, масс. %
1	Глина	10...90
	Зола ТЭЦ-3	10...90
2	Глина	10...90
	Зола ТЭЦ-4	10...90
3	Бентонит	30
	Зола ТЭЦ-3	10...60
	Стеклобой	10...60

Источник: составлено авторами.

Table 3. Component composition of experimental samples

Sample series	Formulation components	Component content range, wt. %
1	Clay	10...90
	Ash waste TPS-3	10...90
2	Clay	10...90
	Ash waste TPS-4	10...90
3	Bentonite	30
	Ash waste TPS-3	10...60
	Glass waste	10...60

Source: compiled by the authors.

Сушка извлеченных из формы образцов осуществлялась на воздухе в течение 2 суток.

На основе результатов исследований минерального состава сырья и его термических свойств, а также информации о протекающих физико-химических процессах при высокой температуре (в основном по [2]) был разработан режим обжига керамики. Режим обжига содержит изотермические выдержки (при 65, 125, 250, 350, 550, 700, 900 °С и максимальной температуре), позволяющие полностью удалить воду и выгорающие компоненты, контролировать процессы разложения солей и протекание других физико-химических процессов. Таким образом, режим обжига позволяет повысить качество получаемых керамических изделий.

Максимальные температуры обжига подбирались для каждой рецептуры индивидуально исходя из интервалов спекания материалов и соотношения в рецептуре легкоплавкого (стеклобой) и тугоплавкого (зола уноса) компонентов. Температура варьировалась с шагом 25 °С, за оптимальную принята температура обжига, соответствующая минимальному водопоглощению образцов.

Исследования многих авторов [14–15] показали, что наиболее эффективным методом повышения эксплуатационных свойств строительной керамики является механическая активация сырья или шихты в мельницах. В рамках данной работы проведено исследование влияния времени помола смеси сухих компонентов рецептуры в шаровой мельнице. Условия механообработки:

- планетарная мельница FRITSCH «Pulverisette 5»;
- время обработки варьировалось от 15 до 45 мин;
- частота вращения 250 об/мин;
- 4 мелющих шара на размольный стакан, соотношение измельчаемой массы и массы шаров 1:1.

Эксплуатационные характеристики керамики определяли по нормированным методикам для материалов строительного назначения.

Водопоглощение и среднюю плотность определяли по ГОСТ 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости». Водонасыщение проводили при атмосферном давлении в воде температурой 20 °С в течение 48 часов, по разнице масс вычисляли водопоглощение в процентах. Средняя

плотность вычислялась на основе геометрических размеров образцов и их массы по методике указанного стандарта.

Предел прочности при сжатии определяли на электромеханической испытательной машине Instron 3369 с учетом требований ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе» и ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия».

Огневую усадку оценивали стандартным методом на основе разницы геометрических размеров образца до и после обжига, соотнося с исходным размером – разница выражалась в процентах.

Для оценки достоверности результатов испытаний были рассчитаны среднеквадратичные отклонения, их величины указаны на диаграммах (рис. 6–9) планками погрешностей.

Результаты и обсуждение

Проанализируем влияние компонентов рецептуры на физико-механические свойства образцов керамики.

На первом этапе ставилась задача максимального вовлечения зол уноса угольных электростанций в рецептуру строительной керамики при удовлетворении нормативным требованиям к эксплуатационным характеристикам.

Результаты испытаний образцов на основе золы уноса ТЭЦ-4 на прочность при сжатии приведены на рис. 3. При увеличении содержания золы уноса прочность образцов падает (время активации – 0 минут), значительное падение прочности происходит при переходе от 50 к 70 % добавки золы по массе – в 7,5 раза. При содержании золы 50 масс. % возможно получение марки строительного кирпича по ГОСТ 530-2012⁴ М250 без применения механоактивации. Даже при содержании 90 масс. % золы в керамической массе возможно получение изделий марки М25 – минимальной предусмотренной ГОСТ для строительного кирпича.

Аналогичную зависимость можно проследить на рис. 4 (время активации – 0 минут) по величине прочности при сжатии в случае использования в рецептуре золы уноса ТЭЦ-3. При увеличении содержания золы от 50 до 70 масс. % прочность падает в 5,6 раза. С золой ТЭЦ-3 также существенно падает прочность при увеличении доли золы от 10 до 30 % – в 2,3 раза. При содержании золы 50 масс. % также возможно получение марки строительного кирпича М250, при содержании 80 % золы в керамической массе возможно получение изделий марки М35, при содержании 90 % золы – прочность образцов ниже допустимой. Характерная кривая нагружения образца до разрушения приведена на рис. 5.

⁴ ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия. – Введ. 2013-07-01. М.: Стандартинформ, 2013. 27 с.

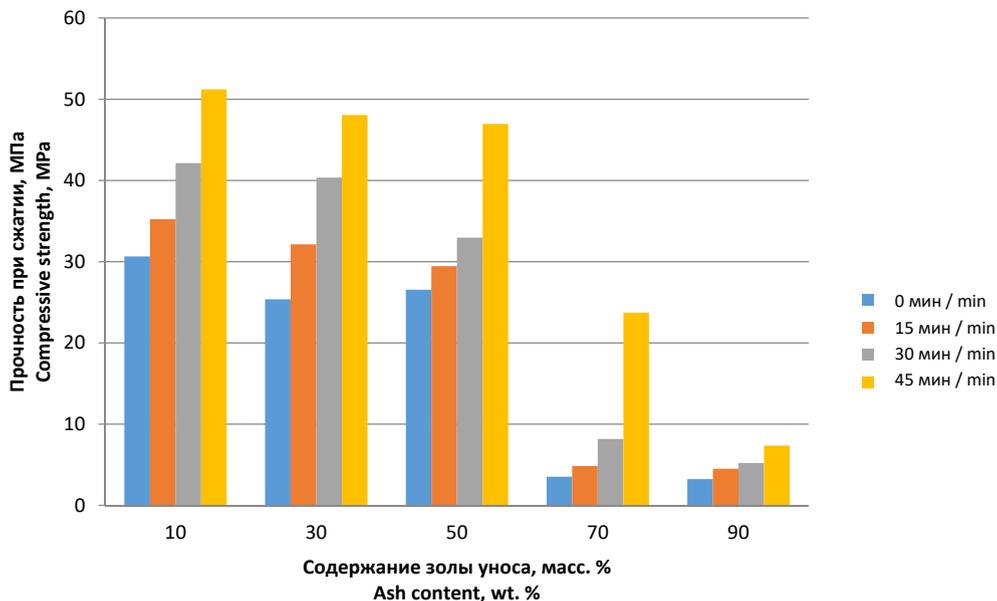


Рис. 3. Прочность при сжатии образцов керамики на основе золы уноса ТЭЦ-4 при различном времени механоактивации

Источник: составлено авторами /

Figure 3. Compressive strength of ceramic samples at different times of mechanical activation (ash TPS-4)

Source: compiled by the authors.

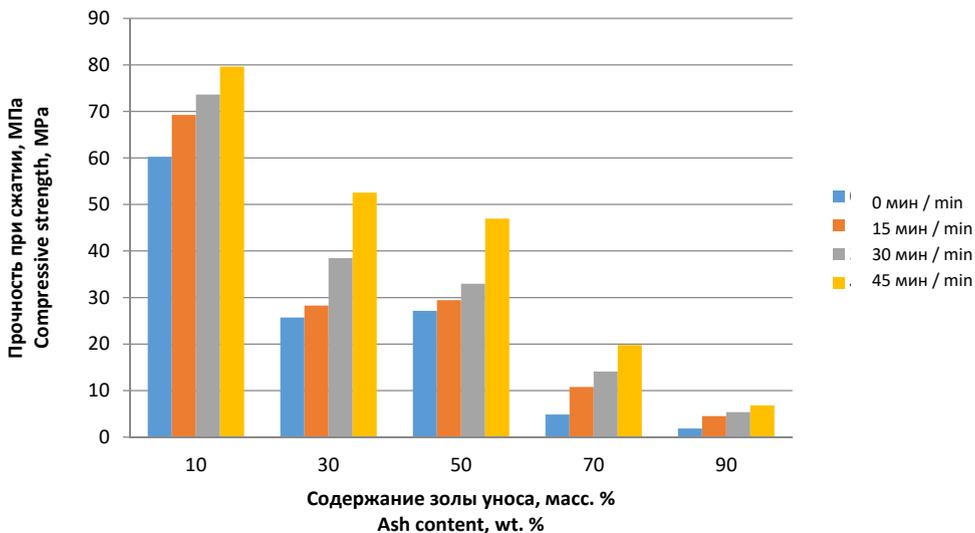


Рис. 4. Прочность при сжатии образцов керамики на основе золы уноса ТЭЦ-3 при различном времени механоактивации

Источник: составлено авторами

Figure 4. Compressive strength of ceramic samples at different times of mechanical activation (ash TPS-3)

Source: compiled by the authors.

Из рис. 3 и 4 можно видеть, что механоактивация шихты в шаровой мельнице приводит к значительному росту прочности, соответственно, данный метод показывает высокую эффективность и расширяет возможность вовлечения зол уноса в переработку. Так при 70 %-м содержании золы ТЭЦ-4 в рецептуре и обработке смеси в мельнице в течение 45 мин прочность растет в 6,7 раза. По приведенным диаграммам видно, что механоактивация может играть наибольшую роль при обработке смесей с большим содержанием зол уноса, так как в этом случае происходит кратный прирост прочности, например: при 70 %-м содержании золы ТЭЦ-3 помол 15 мин дает прирост прочности в 2,2 раза, 30 мин – в 2,9 от необработанной, 45 мин – в 4,1 раза.

Следует обратить внимание, что увеличение времени механоактивации приводит к росту плотности и усадки при сушке и обжиге.

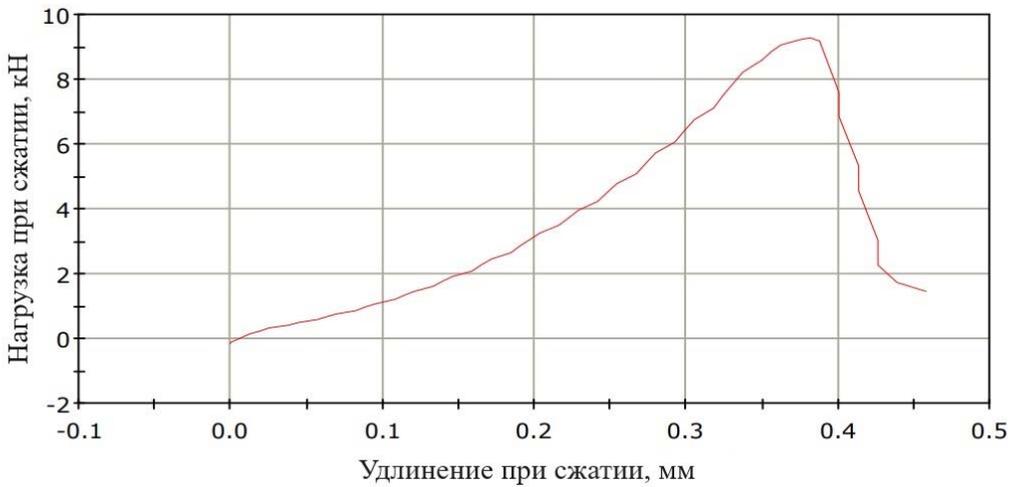


Рис. 5. Характерная кривая нагружения образца при испытании на прочность
Источник: составлено авторами

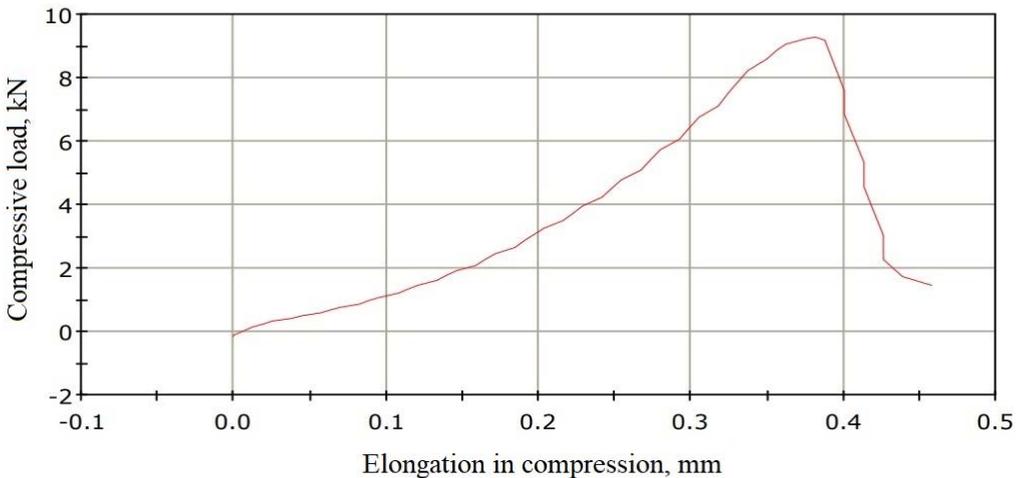


Figure 5. Sample loading graph during strength testing
Source: compiled by the authors.

При содержании в массе от 10 до 50 масс. % зола ТЭЦ-3 обеспечивает более высокие показатели прочности в сравнении с ТЭЦ-4, а при содержании 10 масс. % прочность образцов может достигать наивысших марок, предусмотренных ГОСТ (более М600).

При испытании керамики на водопоглощение было выявлено, что образцы на основе золы ТЭЦ-4 обладают высоким водопоглощением – от 29 до 51 %, что вызвано высокой открытой пористостью, формирующейся при выгорании органической массы в процессе обжига. Наличие значительного количества «недожога», как видно из табл. 2, – это потери при прокаливании, которые для золы ТЭЦ-4 составляют 21,78 %.

Для образцов на основе золы ТЭЦ-3 также характерно значительное в сравнении с требованиями ГОСТ 530-2012 водопоглощение – 17–20 %. Высокое водопоглощение приводит к низкой морозостойкости материала, которая является одним из важнейших, нормируемых ГОСТ, эксплуатационных показателей для строительных материалов.

На основе результатов первого этапа работы было принято решение отказаться от дальнейшего использования золы ТЭЦ-4 в силу значительного «недожога» и необходимости прокалывать такое сырье перед применением в рецептуре керамики, что приводит к росту себестоимости. На втором этапе для снижения водопоглощения (соответственно увеличения морозостойкости) было предложено вводить в рецептуру керамики стеклобой, который ранее находил применение в различных технологиях производства строительных материалов [6; 17–18]⁵.

Скорректированные рецептуры на основе золы уноса ТЭЦ-3, бентонита и стеклобая представлены в табл. 3 (серия 3), а результаты испытания образцов керамики приведены на рис. 6–9. Содержание глинистого компонента на втором этапе не варьировалось, так как 30 масс. % является оптимальным для формирования необходимой минимальной прочности сырца.

Далее проведён анализ влияния соотношения золы уноса и стеклобая в рецептуре на эксплуатационные свойства керамики. По результатам определения прочности при сжатии и водопоглощения (рис. 6, 7) установлено, что при содержании золы от 10 до 30 % по массе происходит увеличение прочности и снижение водопоглощения. Благодаря введению стеклобая, например, для оптимальной рецептуры, содержащей 30 % золы и 40 % стеклобая, удается снизить водопоглощение более чем в 5 раз – с 20,1 до 3,5 %.

При увеличении доли золы с 10 до 30 масс. % прочность возрастает почти в 2 раза – с 60,6 до 119,5 МПа, водопоглощение уменьшается в 4,3 раза – с 14,9 до 3,5 %. Дальнейшее увеличение доли золы до 50 масс. % приводит к уменьшению прочности и росту водопоглощения, что ухудшает качественные показатели керамики.

⁵ Pat. 5,583,079 United States of America, C03C 1/00, C03C 1/02, C04B 18/06. Ceramic products, of glass, fly ash and clay and methods of making the same / J.T. Golitz, J.F. Mainieri, B.H. Bennett, R.D. Moore, A.M. Paxton – № 367,851; filed 19.07.94; date of patent 10.12.96

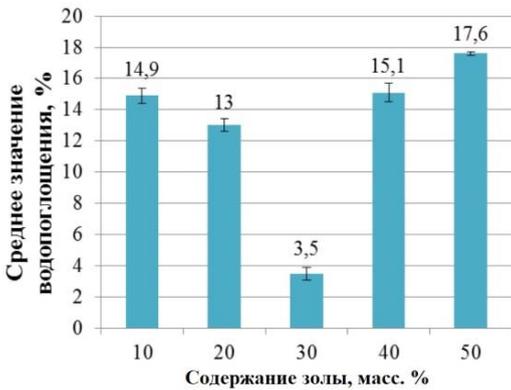


Рис. 6. Зависимость водопоглощения образцов от содержания золы ТЭЦ-3, масс. %
 Источник: составлено авторами.

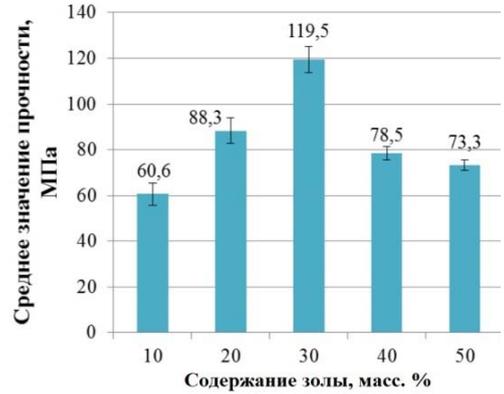


Рис. 7. Зависимость прочности при сжатии образцов от содержания золы ТЭЦ-3, масс. %
 Источник: составлено авторами.

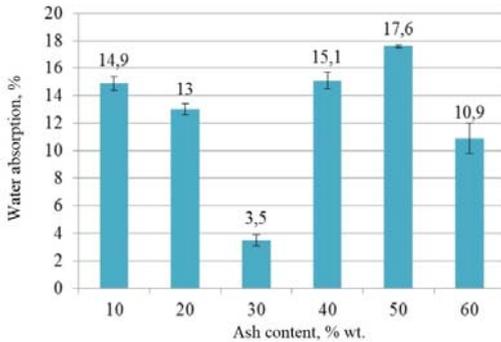


Figure 6. Dependence of water absorption of samples on fly ash content
 Source: compiled by the authors.

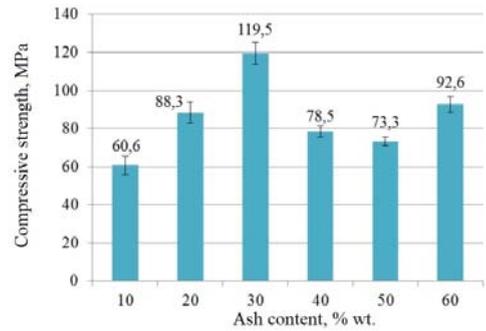


Figure 7. Dependence of compressive strength of samples on fly ash content
 Source: compiled by the authors.

Результаты измерения огневой усадки и средней плотности (рис. 8, 9) хорошо коррелируют между собой – с ростом огневой усадки возрастает плотность образцов. Огневая усадка зависит от химического состава, который определяет процессы при высокотемпературной обработке и появление определенных кристаллических фаз. Низкая огневая усадка говорит о недостаточной спеченности керамики, большая величина приводит к сложности соблюдения геометрических размеров готовых изделий, установленных ГОСТ. В целом огневая усадка в пределах 5 % характеризует правильность подбора температурного режима обжига керамики. Значения огневой усадки экспериментальных образцов варьируются в диапазоне от 0,45 до 4,55 %, т.е. удовлетворяют практическим рекомендациям.

По плотности исследованные образцы соответствуют 2,0 классу (1410–2000 кг/м³) по ГОСТ 530-2012. Кирпичи 2,0 класса по плотности могут быть клинкерными и рядовыми.

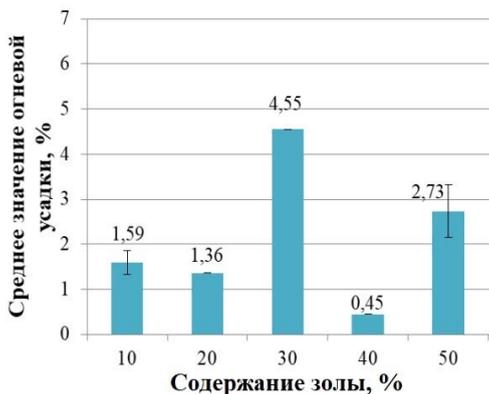


Рис. 8. Величина огневой усадки при различном содержании золы ТЭЦ-3, масс. %

Источник: составлено авторами.

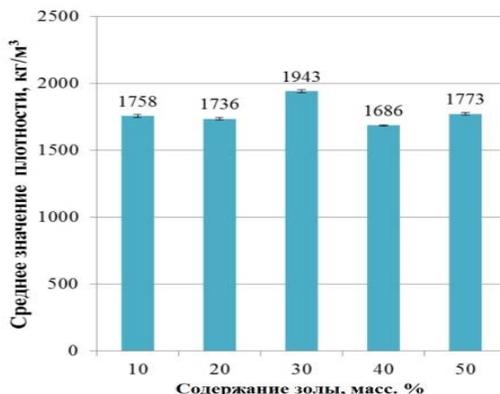


Рис. 9. Плотность образцов при различном содержании золы ТЭЦ-3

Источник: составлено авторами.

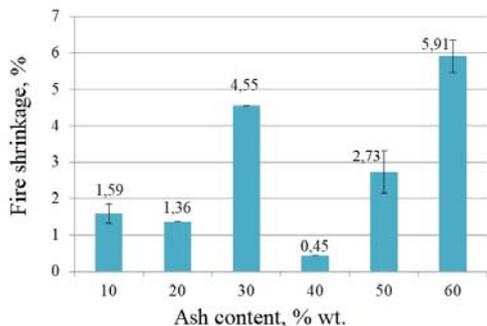


Figure 8. Fire shrinkage of experimental samples at different fly ash contents

Source: compiled by the authors.

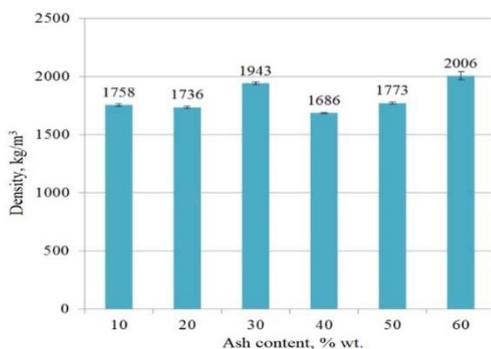


Figure 9. Density of experimental samples at different fly ash contents

Source: compiled by the authors.

Также следует отметить, что введение стеклобоя значительно снижает температуру обжига, а значит, энергозатраты, и, соответственно, снижается себестоимость продукции.

Экспериментальные образцы оптимальной рецептуры (30 % золы и 40 масс. % стеклобоя) проходили испытания на морозостойкость по ГОСТ 7025-91 (метод при объемном замораживании), износостойкость по ГОСТ 27180-2001 «Плитки керамические. Методы испытаний» и прочность при изгибе по ГОСТ 8462-85. На износостойкость и прочность при изгибе испытывались образцы в форме плитки размерами 50×50 мм, полученные по технологии, аналогичной цилиндрическим образцам, описанной в разделе «Материалы и методы».

Образцы выдерживают без разрушения не менее 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания, что соответствует марке F25. Прочность

образцов при трехточечном изгибе составляет 25 МПа, при требовании ГОСТ 530-2012 – 4,4 МПа.

Износостойкость в соответствии с ГОСТ 6787-2001 «Плитки керамические для полов. Технические условия» контролируется по потерям массы плитки при истирании на абразивном круге – круге истирания типа ЛКИ-3. Величина потерь массы при истирании экспериментальных образцов – 0,1 г/см², указанный в ГОСТ, устанавливает предельное значение потерь массы при истирании – 0,18 г/см².

Заключение

Показана возможность получения керамических материалов строительного назначения на основе твердых отходов, со значительным (до 70 масс. %) их включением в рецептуру. Проанализировано влияние содержания компонентов рецептуры на физико-механические характеристики керамики.

По основным показателям – прочность при сжатии и изгибе, водопоглощение, морозостойкость, плотность – полученные по разработанным рецептурам экспериментальные образцы удовлетворяют требованиям нормативных документов к изделиям строительного назначения, таким как рядовой кирпич, керамическая плитка для облицовки полов и стен внутри и снаружи помещений.

Наличие стеклобоя в рецептуре и образование жидкой фазы при обжиге позволяет регулировать водопоглощение и получать изделия при пониженной температуре обжига с высокой прочностью при сжатии – до 120 МПа. Оптимальная рецептура (30 % золы и 40 масс. % стеклобоя) по показателям удовлетворяет требованиям к клинкерному кирпичу. При этом максимальная температура обжига составляет 1075 °С, что ниже средних значений обжига клинкерного кирпича из природного сырья (1200–1300 °С). Клинкер используется для облицовки фасадов, цоколей, покрытия дорог и улиц. Результаты испытаний позволяют рекомендовать указанную рецептуру для внедрения в производство.

Внедрение разработанных рецептов позволит вовлекать во вторичное использование значительные объемы многотоннажных золошлаковых отходов энергетики и стеклобой – фракцию коммунальных отходов, выделение которой из потока ТКО организовано в большинстве регионов РФ. По результатам испытаний можно формировать рецептуры, позволяющие вовлекать в переработку до 50 % по массе ЗШО или стеклобоя в зависимости от потребностей в переработке и требований к качеству керамической продукции.

Отметим, что ключевой проблемой в переработке золошлаковых отходов энергетики является нестабильность физико-химических свойств такого вторичного сырья, поэтому поиск оптимальной рецептуры и технологии производства керамики должен базироваться на подробном исследовании используемых сырьевых компонентов.

Список литературы

- [1] *Кара-сал Б.К., Серен Ш.В.* Состояние и проблемы производства керамических стеновых материалов при использовании низкосортных глинистых пород // Вестник ТувГУ. 2015. № 3. С. 7–12.
- [2] *Сайбулатов С.Ж., Сулейменов С.Т., Ралко А.В.* Золокерамические стеновые материалы. Алма-Ата: Наука, 1982. 292 с.
- [3] *Бариева Э.Р., Королев Э.А., Егорова Е.С.* Моделирование состава керамической шихты с использованием золошлаковых отходов Казанской ТЭЦ-2 // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2009. № 7–8. С. 119–122.
- [4] *Абдрахимов В.З. Хасаев Г.Р., Абдрахимова Е.С., Колпаков А.В.* Использование углеродосодержащих отходов топливно-энергетического комплекса в производстве керамических материалов различного назначения // Экология и промышленность России. 2013. № 9. С. 30–33. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2013-9-30-33>
- [5] *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.
- [6] *Сидикова Т.Д.* Стеклокерамика для строительной промышленности на основе промышленных отходов // Современное строительство и архитектура. 2022. № 1. С. 31–35. <https://doi.org/10.18454/mca.2022.25.5>
- [7] *Макаренко С.В. Васильев К.О., Хохлаков О.В., Хозин В.Г.* Производство зольной строительной керамики на основе золошлаковых отходов ТЭЦ Иркутской области – пример наилучшей доступной технологии их утилизации // Известия КГАСУ. 2020. № 4 (54). С. 54–61.
- [8] *Юрьев И.Ю., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г.* Исследование влияния модифицированных золошлаковых отходов на свойства обжиговых керамических изделий // Вестник ТГАСУ. 2013. № 4. С. 191–196.
- [9] *Шушков Д.А., Бурцев И.Н., Симакова Ю.С.* Плотные и пористые керамические материалы из угольных шламов Интинского месторождения // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 4 (1132). С. 29–38. <https://doi.org/10.14489/glc.2022.04.pp.029-038>
- [10] *Diana Mireya A.V., Jairo Alberto G.C., Judith R., Aldo R.B.* Development and Characterization of Glass-Ceramics from Combinations of Slag, Fly Ash, and Glass Cullet without Adding Nucleating Agents // Materials. 2019. № 12. С. 1–17. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12122032>
- [11] *Dash S. Panda L., Mohanty I., Gupta P.* Comparative feasibility analysis of fly ash bricks, clay bricks and fly ash incorporated clay bricks // Magazine of civil engineering. 2022. № 7 (115). С. 11–20. <https://doi.org/10.34910/MCE.115.2>
- [12] *Ларичкин В.В. Ведягин А.А., Мишаков И.В., Хлебников Б.М., Ларичкин В.В., Носков А.С.* Физико-химическое исследование золошлаковых отходов // Энциклопедия инженера-химика. 2008. № 10. С. 21–26.
- [13] *Немущенко Д.А., Ларичкин В.В.* Исследование зол уноса угольных электростанций как потенциального сырья для строительной индустрии // Эксперт: теория и практика. 2023. № 2 (21). С. 60–67. <https://doi.org/10.51608/26867818-2023-2-60>
- [14] *Стороженко Г.И.* Технология производства изделий стеновой керамики из активированного глинистого сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук (05.23.08) // ТГАСУ. Томск, 2000. 44 с.
- [15] *Полубояров В.А., Андрюшкова О.В., Паули И.А., Коротаева З.А.* Механохимия создания материалов с заданными свойствами: учеб. пособие // Новосиб. гос. техн. ун-т. Новосибирск, 2007. 352 с.

- [16] Zhu M., Ji R., Li Z., Wang H., Liu L., Zhang Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 112. P. 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183>
- [17] Немущенко Д.А., Ларичкин В.В., Немущенко Д.А., Кальнеус В.А., Куницына Е.А., Леготин А.В., Слесаренко Р.А. Исследование влияния добавки нанопорошка SiO₂ на физико-механические свойства золокерамики // *Перспективные материалы*. 2014. № 11. С. 56–62.

References

- [1] Kara-sal BK, Seren SHV. State and problems of production of ceramic wall materials using low-grade clay rocks. *Vestnik TuvGU*. 2015;3:7–12. (In Russ.)
- [2] Sajbulatov SZH, Sulejmenov ST, Ralko AV. *Ash-ceramic wall materials*. Alma-Ata: Nauka, 1982. 292 p. (In Russ.)
- [3] Barieva ER, Korolev EA, Egorova ES. Modeling the composition of a ceramic charge using ash and slag waste from Kazan TPS-2. *News of universities. Energy problems*. 2009;7-8:119–122. (In Russ.)
- [4] Abdrahimov VZ, Hasaev GR, Abdrahimova ES, Kolpakov AV. Use of carbon-containing waste from the fuel and energy complex in the production of ceramic materials for various purposes. *Ecology and industry of Russia*. 2013;9:30–33. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2013-9-30-33> (In Russ.)
- [5] Abdrahimov VZ, Abdrahimova ES. Use of slag from the combustion of coal from the Kansk-Achinsk basin in the production of ceramic materials based on intershale clay. *Ecology and industry of Russia*. 2014;3:36–39. (In Russ.)
- [6] Sidikova TD. Glass ceramics for the construction industry based on industrial waste. *Modern construction and architecture*. 2022;1:31–35. <https://doi.org/10.18454/mca.2022.25.5> (In Russ.)
- [7] Makarenko SV, Vasil'ev KO, Hohryakov OV, Hozin VG. Production of ash building ceramics based on ash and slag waste from thermal power plants in the Irkutsk region - an example of the best available technology for their disposal. *Izvestiya KGASU*. 2020;4(54):54–61. (In Russ.)
- [8] YUr'ev IYU, Skripnikova NK, Volokitin OG. Study of the influence of modified ash and slag waste on the properties of fired ceramic products. *Vestnik TGASU*. 2013;4:191–196. (In Russ.)
- [9] SHushkov DA, Burcev IN, Simakova YUS. Dense and porous ceramic materials from coal slurries of the Inta deposit. *Glass and ceramics*. 2022;95(4(1132)):29–38. <https://doi.org/10.14489/glc.2022.04.pp.029-038> (In Russ.)
- [10] Diana Mireya AV, Jairo Alberto GC, Judith R, Aldo RB. Development and Characterization of Glass-Ceramics from Combinations of Slag, Fly Ash, and Glass Cullet without Adding Nucleating Agents *Materials*. 2019;12:1–17. <https://doi.org/10.3390/ma12122032>
- [11] Dash S, Panda L, Mohanty I, Gupta P. Comparative feasibility analysis of fly ash bricks, clay bricks and fly ash incorporated clay bricks. *Magazine of civil engineering*. 2022;7(115):11–20. <https://doi.org/10.34910/MCE.115.2>
- [12] Larichkin VV, Vedyagin AA, Mishakov IV, Hlebnikov BM, Larichkin VV, Noskov AS. Physico-chemical study of ash and slag waste. *Encyclopedia of a chemical engineer*. 2008;10:21–26. (In Russ.)
- [13] Nemuschenko DA, Larichkin VV. Research of ash waste from coal-fired power plants as a potential raw material for the construction industry. *Expert: theory and practice*. 2023;2(21):60–67. <https://doi.org/10.51608/26867818-2023-2-60> (In Russ.)

- [14] Storozhenko G.I. *Technology for the production of wall ceramic products from activated clay raw materials: abstract of the dissertation for the doctor of technical sciences* (05.23.08). TSABU. Tomsk; 2000. 44 p. (In Russ.)
- [15] Poluboyarov VA, Andryushkova OV, Poluboyarov VA, Pauli IA, Korotaeva ZA. *Mechanochemistry of creating materials with specified properties*. NSTU. Novosibirsk; 2007. 352 p. (In Russ.)
- [16] Zhu M, Ji R, Li Z, Wang H, Liu L, Zhang Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction and Building Materials*. 2016;112:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183>.
- [17] Nemuschenko DA, Kal'neus VA, Kunicyna EA, Legotin AV, Slesarenko RA, Larichkin VV. Study of the influence of the addition of SiO₂ nanopowder on the physical and mechanical properties of ash ceramics *Promising materials*. 2014;11:56–62. (In Russ.)

Сведения об авторах:

Немущенко Дмитрий Андреевич, старший преподаватель кафедры инженерных проблем экологии, Новосибирский государственный технический университет, Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20. ORCID 0009-0000-8262-237X, eLIBRARY SPIN-код 6213-1170. E-mail: nemuschenko@corp.nstu.ru

Ларичкин Владимир Викторович, доктор технических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой инженерных проблем экологии, Новосибирский государственный технический университет», Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20. eLIBRARY SPIN-код 6583-0412. E-mail: larichkin@corp.nstu.ru

Муравьев Михаил Тимофеевич, студента 4-го курса, кафедра инженерных проблем экологии, Новосибирский государственный технический университет, Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20. E-mail: misha_muravev_02@mail.ru

Неустроев Максим Алексеевич, студент 4-го курса, кафедра инженерных проблем экологии, Новосибирский государственный технический университет, Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20. E-mail: neustroev_maks@bk.ru

Bio notes:

Dmitry A. Nemuschenko, senior lector of Department of Engineering Problems of Ecology, Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation. ORCID 0009-0000-8262-237X, eLIBRARY SPIN-код 6213-1170. E-mail: nemuschenko@corp.nstu.ru,

Vladimir V. Larichkin, doctor of engineering sciences, professor, Department of Engineering Problems of Ecology, Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation. eLIBRARY SPIN-код 6583-0412. E-mail: larichkin@corp.nstu.ru,

Mihail T. Murav'ev, student 4 courses, Department of Engineering Problems of Ecology, Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation. E-mail: misha_muravev_02@mail.ru

Maksim A. Neustroev, student 4 courses, Department of Engineering Problems of Ecology, Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation. E-mail: neustroev_maks@bk.ru