

На правах рукописи



Юрьев Иван Юрьевич

**СТЕНОВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОДИСПЕРСНЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОТХОДОВ ТЭС**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Скрипникова Нелли Карповна.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор кафедры «Технология силикатов и наноматериалов» НИ ТПУ Верещагин Владимир Иванович;

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой проектирования зданий и экспертизы недвижимости СФУ Назиров Рашит Анварович.

Ведущая организация: Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин).

Защита состоится «19» декабря 2013 года в 14 ч. 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.265.01 в Томском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, корп. 5, ауд. 307.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного архитектурно-строительного университета по адресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

Автореферат разослан «18» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Н.О. Копаница

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Современные темпы развития промышленного и гражданского строительства сопровождаются увеличением объемов производства строительных материалов и изделий различного назначения. Одно из ведущих мест на рынке строительных материалов занимает керамическая промышленность. Главной проблемой для отрасли является обеспечение предприятий высококачественным сырьем, которое невосполнимо истощается. В производство керамического кирпича вовлекается все больше низкосортного сырья, использование которого без корректирующих добавок не позволяет получать изделия с требуемыми характеристиками. Одним из решений указанной проблемы может стать использование предварительно обработанных алюмосиликатных отходов тепловых электростанций.

В настоящее время на территории страны накоплено порядка 1,5 млрд. т. золошлаковых отходов, которые ежегодно пополняются на 20–40 млн. т. Изучение свойств зол ТЭС и возможности их использования в строительной индустрии изучалось учеными разных стран на протяжении многих лет, но широкое применение исследования не получили. Одной из причин этого является то, что характеристики зол по химическому и гранулометрическому составу существенно отличаются друг от друга даже в условиях одного золоотвала. Такая неоднородность сырья требует постоянного изменения режимов его подготовки и вариации компонентного состава, что отрицательно сказывается на эффективности работы предприятий и свойствах конечного продукта.

В связи с этим, актуальным остается вопрос о комплексном изучении свойств зол ТЭС и способов повышения их технологических характеристик для производства стеновых керамических изделий. Одним из перспективных направлений в этой сфере является диспергирование сырьевых материалов и изучение влияния дисперсности сырья на свойства готового продукта.

Кроме этого, использование зол ТЭС в производстве строительных материалов позволит предотвращать негативное воздействие на окружающую среду, а также развивать экологически безопасные энергоэффективные технологии.

Работа выполнялась при поддержке НИР НИИСМ ТГАСУ по государственному контракту «Разработка технологии утилиза-

ции золошлаковых отходов с целью получения различных видов строительных материалов» № 457/1 от 13.10.2010.

Объект исследования:

Стеновые керамические изделия на основе композиций из глинистого сырья и алюмосиликатных отходов ТЭС.

Предмет исследования:

Формирование фазового состава, структуры и свойств золокерамических стеновых изделий при обжиге; технология получения керамического кирпича с алюмосиликатными отходами ТЭС в составе шихты.

Цель работы:

Разработка составов и исследование свойств керамического кирпича с использованием диспергированных помолом алюмосиликатных отходов ТЭС.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- Исследование отходов ТЭС и оценка их пригодности для получения стеновых керамических изделий.
- Определение рациональных параметров диспергирования зол ТЭС, позволяющих обеспечить необходимые физико-механические свойства изделий.
- Подбор составов и технологических параметров изготовления стеновых керамических изделий на основе глинистого сырья с использованием алюмосиликатных отходов после помола.
- Исследование физико-химических процессов формирования фазового состава и особенностей структурообразования стеновых керамических изделий с отходами ТЭС в составе.
- Определение физико-механических характеристик керамических изделий с использованием диспергированных алюмосиликатных отходов.
- Оценка технико-экономической эффективности результатов работы.

Научная новизна:

1. Установлено, что увеличение прочности при сжатии кирпича-сырца на 80–100 % и уменьшение общей усадки керамического изделия на 20–30 % происходит за счет повышения плотности упаковки сырьевой смеси на 10–15 %, при введении в шихту алю-

мосиликатных отходов ТЭС после помола с удельной поверхностью 2300–2700 см²/г в количестве 40–60 %.

2. Установлено, что при дисперсности 2300–2700 см²/г частиц зол ТЭС спекание керамических изделий до водопоглощения не более 14 % происходит при содержании глинистых минералов в шихте 10–20 %, при этом плотность золокерамического кирпича составляет 1600–1650 кг/м³, что способствует понижению коэффициента теплопроводности на 20–25 %.

3. Установлено, что наличие кристаллов муллитоподобных соединений игольчатой формы длиной до 2 мкм и диаметром порядка 20 нм, обусловленное введением отходов ТЭС в шихту в количестве 40–60 %, приводит к получению стеновых золокерамических изделий с прочностью при сжатии 14–18 МПа.

Практическая значимость работы:

1. Обосновано предварительное диспергирование золы, полученной от сжигания каменных углей на ТЭС, до удельной поверхности 2300–2700 см²/г для использования в составе шихты керамического кирпича.

2. Разработаны и предложены для практической реализации составы смесей и технологические режимы по получению керамического кирпича с прогнозируемой маркой до М175 с использованием композиции из глины и диспергированных отходов ТЭС до 60 % по массе шихты, что позволяет решать проблемы экологического характера.

3. Разработана универсальная схема технологической линии по производству стеновых керамических изделий, позволяющая производить золокерамический кирпич марок М150–М175 (Патент РФ № 131664).

4. Результаты работы легли в основу инвестиционного регионального проекта строительства завода по производству золокерамического кирпича мощностью 50 млн. шт. усл. кирп./год в Томской области.

Реализация результатов исследований:

1. Составы стеновых керамических изделий с использованием алюмосиликатных отходов ТЭС прошли апробацию в ООО «СК Сибдом» (г. Томск).

2. Результаты исследований используются в учебном процессе Томского государственного архитектурно-строительного университета.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные данные по составам и технологическим режимам получения стеновых керамических изделий с использованием диспергированных алюмосиликатных отходов и глинистого сырья.

2. Результаты исследований физико-химических процессов, протекающих при получении стеновых керамических изделий с использованием отходов ТЭС после помола и особенностей формирования их структуры.

3. Зависимости физико-механических характеристик полученных образцов золокерамического кирпича от состава шихты.

Апробация работы и публикации:

Основные положения и результаты работ, составляющие содержание диссертации, обсуждались на совещаниях, семинарах, конференциях всероссийского уровня, таких как: «Энергообеспечение и энергосбережение – региональный аспект» (г. Томск, 2011); «Актуальные научные вопросы: реальность и перспективы» (г. Тамбов, 2012); «Актуальные проблемы науки и образования: прошлое, настоящее и будущее» (г. Тамбов, 2012); «Общество, современная наука и образование: проблемы и перспективы» (г. Тамбов, 2012); «Образование и наука: современное состояние и перспективы развития» (г. Тамбов, 2013); Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (г. Томск, 2013); V Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Молодая мысль: наука, технологии, инновации» (г. Братск, 2013); «58-я и 59-я Научно-техническая конференция студентов и молодых ученых ТГАСУ» (г. Томск, 2012, 2013); X Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2013).

По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 статьи в рекомендуемых ВАК изданиях, получен 1 патент на полезную модель.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов по работе, списка литературы из 140 наименований. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, включая 36 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследований, изложена научная новизна полученных результатов и практическая значимость работы.

В первой главе (Современное состояние использования золошлаковых отходов ТЭС для получения строительных керамических изделий) содержится анализ научной литературы, в котором изложены сведения о направлениях работ и достигнутых результатах в области получения строительных керамических изделий с использованием отходов ТЭС. Фундаментальным исследованиям в области керамики посвящены работы У.Д. Кингери, А.И. Августиника и др. Изучению техногенных отходов для получения строительных керамических изделий уделено большое внимание учеными: К.Э. Акимов, Е.Г. Щукина, С.Ж. Сайбулатов, М.П. Элинзон, Н.Л. Федосова, Л.И. Дворкин, А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин и многие другие.

В рассмотренных работах показано влияние многих факторов на процесс формирования структуры керамических изделий в зависимости от вводимых добавок. Однако глубоко не изучается влияние дисперсности отходов ТЭС на структуру и свойства керамических изделий.

На основании анализа литературных данных сформулирована цель и задачи исследований.

Во второй главе (Характеристики исходных материалов, методы и методики исследований) проведен анализ существующих методов исследования исходного сырья и готовых керамических изделий. Приводятся характеристики сырьевых материалов и методики исследования, используемые в работе: химический, дифференциально-термический анализ (SDT Q600), рентгенофазовый анализ (ДРОН-4-07 и Rigaku Miniflex 600), электронная микроскопия (ТМ 3000 и Quanta 200 3D).

В работе были использованы следующие сырьевые материалы: алюмосиликатные отходы ТЭС, образующиеся при сжигании каменных углей на тепловых электростанциях г. Томска (далее: «томская

зола») и ЗАТО Северск (далее: «северская зола») и глинистое сырье месторождения «Верховое» Томской области (далее: «томская глина»). Химический состав используемого сырья приведен в табл. 1.

Таблица 1

Усредненный химический состав сырьевых материалов

Наименование оксида	Содержание оксидов, мас. %		
	Томская зола	Северская зола	Томская глина
SiO ₂	61,80	49,16	64,05
Al ₂ O ₃	22,40	27,77	12,10
Fe ₂ O ₃	3,95	3,62	4,53
CaO	3,00	5,33	3,08
MgO	1,81	0,91	2,97
K ₂ O	-	-	0,70
R ₂ O	1,34	1,00	-
Ti ₂ O	1,25	0,80	0,75
П.П.П.	4,45	11,41	5,92

Томская и северская золы (табл. 1) характерны высоким содержанием суммы оксидов Al₂O₃ и SiO₂: томская зола – 84,2 %, северская зола – 76,98 %. Известно, что при использовании зол ТЭС с содержанием Al₂O₃+SiO₂ 75–95 % можно получать керамические изделия высокой прочности, что объясняется присутствием кристаллических фаз муллита и анортита. Потери при прокаливании в золах, характеризуют наличие в них несгоревшего топлива. Содержание в северской золе 11,41 % остаточного топлива может служить выгорающей добавкой при получении керамических изделий пониженной плотности. Кроме этого, топливная составляющая зол ТЭС при обжиге золокерамического изделия может способствовать образованию упрочняющих алюмосиликатных фаз за счет повышенной теплотворной способности.

Глинистое сырье (табл. 1) по содержанию оксида алюминия относится к группе кислых глин (Al₂O₃ < 14 %). Содержащиеся в ней оксиды кальция и магния находятся в качестве карбонатных соединений, которые, также как и оксид железа, являются флюсующей составляющей сырья. Указанные соединения в сочетании с оксидом алюминия (12,10 %) говорят о легкоплавкости глины, что может сыграть положительную роль при формировании структуры

керамического изделия с использованием зол ТЭС за счет образования первоначального расплава на начальных этапах обжига.

С целью исследования фазового состава сырья был проведен рентгенофазовый анализ, по результатам которого следует, что золы ТЭС представлены кварцем ($d = 0,335; 0,425$ нм) и муллитом ($d = 0,270; 0,221$ нм) с включениями кальцита ($d = 0,228; 0,303$ нм). Принципиальных отличий в фазовом составе томской и северской золы не обнаружено.

Фазовый состав глинистого сырья характерен наличием кварца ($d = 0,335; 0,425$ нм), иллита ($d = 0,319; 0,256$ нм), биотита ($d = 1,000; 0,353$ нм), монтмориллонита ($d = 0,950; 0,225$ нм). Каолинит показан слабым пиком ($d = 0,709$ нм). Карбонатные включения представлены кальцитом ($d = 0,303; 0,228$ нм).

По минералогическому составу томская глина является гидрослюдисто-монтмориллонитовой с небольшим содержанием каолинита, обогащенная кварцем.

Во второй главе описывается решение одной из основных задач исследований – диспергирование зол ТЭС с целью повышения их технологических свойств (рис. 1).

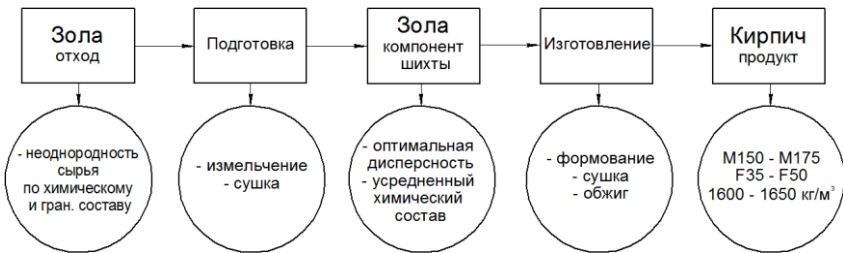


Рисунок 1. Общая схема получения золокерамического кирпича с использованием в составе шихты предварительно подготовленных отходов ТЭС.

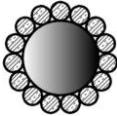
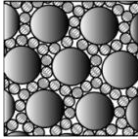
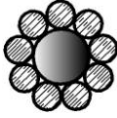
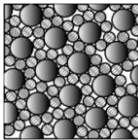
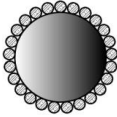
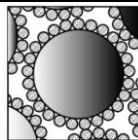
В качестве способа диспергирования был выбран помол в шаровой мельнице, целью которого было получение максимальной дисперсности золы. Дисперсность и удельная поверхность полученных золных порошков определялась седиментационным способом. Установлено, что при оптимально-эффективном времени измельчения в условиях лаборатории дисперсность томской золы повышается с 1800 до 2700 см²/г, северской – с 900 до 2300 см²/г. Получение зол ТЭС с удельной поверхностью выше указанных значений в шаровой мельнице является неэффективным ввиду слипания

частиц под действием адгезионных сил и высокой прочности монокристаллических частиц малых размеров. Для получения зольных порошков более высокой дисперсности был осуществлен помол зол ТЭС в планетарной мельнице, что позволило достичь удельной поверхности сырья 4000–4500 см²/г.

С помощью полного факторного метода математического планирования получены уравнения регрессии, которые можно использовать для корректировки составов и технологических характеристик при получении керамического кирпича с использованием микродисперсных зол ТЭС требуемой марочной прочности.

На основе данных о среднем размере частиц микродисперсных зол и плотности сырья, а также теоретических представлений о структурообразовании в керамике составлены модели структур типа «ядро–оболочка» (табл. 2).

Таблица 2
Модели структур золокерамических композиций типа «ядро–оболочка»

№ п/п	Удельная поверхность зольных агрегатов (ядра), см ² /г	Компонентный состав: ядро / оболочка (зола / глина)	Отношение размеров частиц: ядро / оболочка	Схема расположения частиц	Модель структуры после обжига	Пористость, %
1	2700	60/40	4/1			14
2	4000	50/50	2/1			17
3	900	60/40	20/1			26

Согласно моделям, представленным в табл. 2, формирование структуры золокерамики прогнозируется по принципу оболочкования тугоплавких частиц золы образовавшимся первоначальным расплавом из легкоплавких глинистых фракций при одновременном

стягивании зольных агрегатов между собой адгезионными силами алюмосиликатного расплава в единую монолитную структуру.

Сравнивая модели структур золокерамики, видим, что при использовании диспергированных зол с удельной поверхностью $2700 \text{ см}^2/\text{г}$ происходит более плотная упаковка малопластичных частиц, что приводит к формированию прочной монолитной структуры.

Учитывая роль глинистых минералов в структурообразовании керамики, рассчитана доля их содержания в каждом из исследуемых составов, что позволило раскрыть влияние глинистых частиц на физико-механические свойства готовых изделий.

Для исследования влияния дисперсности золы ТЭС на прочностные характеристики готовых керамических изделий были изготовлены образцы с содержанием зол (50 % по массе шихты) различной удельной поверхности ($900\text{--}2800 \text{ см}^2/\text{г}$), полученных с помощью помола в шаровой мельнице, а также зольных порошков дисперсностью до $4500 \text{ см}^2/\text{г}$, полученных в планетарной мельнице (рис. 2).

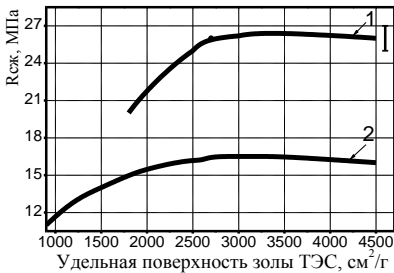


Рисунок 2. Зависимость прочности при сжатии керамических образцов (глина/зола: 50/50) от дисперсности золы ТЭС: 1 – шихта с томской золой; 2 – шихта с северской золой.

Рост прочности при сжатии ($R_{сж}$) керамических образцов наблюдается при использовании зол с удельной поверхностью не более $2700\text{--}3000 \text{ см}^2/\text{г}$. При содержании более дисперсных зольных порошков в шихте прочность несколько снижается. Это объясняется особенностями прессования сырца при полусухом способе производства, а именно удалением воздуха из сырца.

При прессовании порошков высокой дисперсности могут образовываться локальные напряжения внутри сырца, обусловленные невозможностью выхода излишков воздуха за счет создания плотной структуры, сложенной из частиц пресс-порошка малых размеров, на ранних стадиях прессования. Кроме этого, такие процессы повышают возможность трещинообразования сырца как после прессования, так и в процессе сушки. Таким образом, использование зол с удельной поверхностью более $2700\text{--}3000 \text{ см}^2/\text{г}$ в производстве стеновых керамических изделий методом полусухого прессования может стать неэффективным. Поэтому при дальнейших экспериментах по подбору

рациональных составов золокерамических изделий использовали золы, диспергированные в шаровой мельнице до удельной поверхности $2300 \text{ см}^2/\text{г}$ (северская зола) и $2700 \text{ см}^2/\text{г}$ (томская зола), а также золы, не прошедшие обработку измельчением.

Третья глава (Разработка составов и исследование физико-химических процессов при получении стеновых золокерамических изделий) посвящена исследованию свойств изделия-сырца и определению технологических режимов получения керамических изделий с использованием зол ТЭС. Рассматриваются физико-химические процессы, происходящие при получении стеновых керамических изделий с использованием диспергированных зол, и определяются физико-механические свойства готовых изделий при разном компонентном составе шихты. При этом ведется сравнение характеристик образцов кирпича с использованием зол до помола и после.

Исходя из технологических свойств зол ТЭС, для проведения экспериментов выбран метод полусухого прессования. Доля глинистого сырья в составах менялась от 0 до 100 %.

На основе математического планирования установлено, что оптимальная влажность шихты составляет 10 %, давление прессования 20 МПа, оптимальная температура обжига для образцов с томской золой $975 \text{ }^\circ\text{C}$, северской золой – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Одним из важных технологических свойств сырца является его прочность в свежесформованном и воздушно-сухом состоянии. На рис. 3 видно, что повышение прочности (на 50–60 %) спрессованного сырца как свежесформованного, так и воздушно-сухого, с использованием молотой томской золы ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$), наблюдается при содержании глинистого сырья в шихте до 40 %, что обеспечивает количество глинистых частиц 13 %. При содержании глинистого компонента более 40 % прочность растет незначительно.

Прочность при сжатии сырца с северской золой ($900 \text{ см}^2/\text{г}$ – рис. 4, 2а, 2б) растет пропорционально увеличению глинистого связующего. При использовании диспергированного северского сырья ($2300 \text{ см}^2/\text{г}$ – рис. 4, 1а, 1б) прочность повышается при содержании глины до 60 %. Таким образом, содержание глинистого сырья 40 % в шихте с томской золой и 60 % – с северской обеспечивает 13–19 % глинистой фракции, которой достаточно для образования плотной и прочной компоновки сырца за счет обжимания частиц золы.

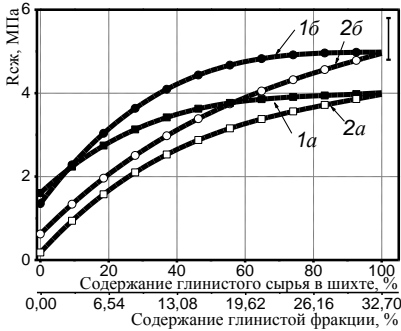


Рисунок 3. Зависимость прочности при сжатии ($R_{сж}$) сырца от содержания глинистого сырья в шихте с томской золой: $1a$ – свежесформованный образец ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$); $2a$ – свежесформованный образец ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$); $1б$ – воздушно-сухой образец ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$); $2б$ – воздушно-сухой образец ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$).

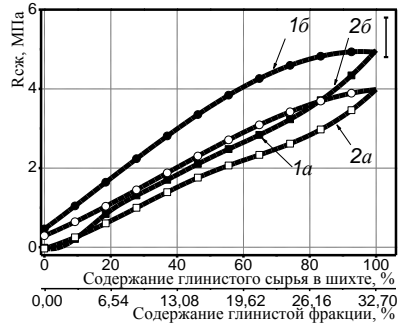


Рисунок 4. Зависимость прочности при сжатии ($R_{сж}$) сырца от содержания глинистого сырья в шихте с северской золой: $1a$ – свежесформованный образец ($2300 \text{ см}^2/\text{г}$); $2a$ – свежесформованный образец ($900 \text{ см}^2/\text{г}$); $1б$ – воздушно-сухой образец ($2300 \text{ см}^2/\text{г}$); $2б$ – воздушно-сухой образец ($900 \text{ см}^2/\text{г}$).

Повышение прочности при сжатии сырца с использованием в составе шихты измельченных зол ТЭС, по сравнению с золами до помола, объясняется физическими особенностями компоновки порошка, имеющего высокую дисперсность. Во-первых, более плотная упаковка пресс-порошка позволяет уменьшить как количество пор, так и их размер, что, положительно сказывается на прочности образцов. Во-вторых, при разрушении крупных зольных агрегатов в процессе помола образуются открытые поры в неостеклованных частицах, тем самым повышая способность удерживать влагу, и, как следствие, несколько повышая пластические и формовочные свойства сырца.

Оценка свойств полученных изделий проводилась по следующим критериям: усадка, плотность, водопоглощение, морозостойкость, предел прочности при сжатии и изгибе.

Использование диспергированной золы в составе шихты ведет к понижению усадки керамических образцов (рис. 5, 1), что объясняется формированием более плотного сырца в процессе прессования за счет большого количества микродисперсных частиц. Усадка образцов с северской золой составляет 3,5 %, а при использовании томской золы она равна 2,5 %. Такая разница возникает вследствие выгорания остаточного углерода, содержание которого в северской золе в 2–2,5 раза больше, чем в томской.

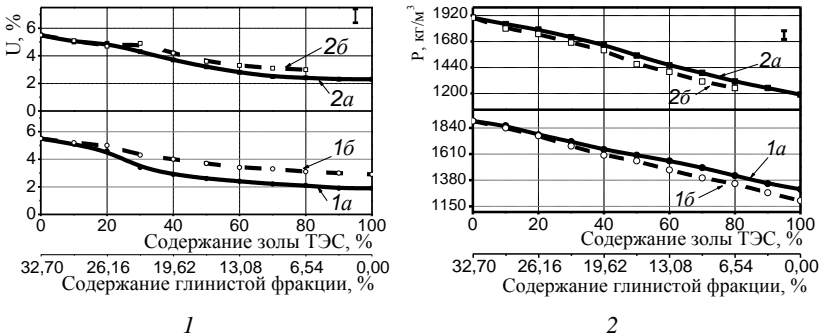


Рисунок 5. Влияние содержания золы ТЭС в шихте на общую усадку (U , 1) и среднюю плотность (P , 2) золокерамических образцов:

1а – томская зола ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$); 2а – северская зола ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$);

1б – томская зола ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$); 2б – северская зола ($900 \text{ см}^2/\text{г}$).

Плотность золокерамических образцов (рис. 5, 2) уменьшается по линейной зависимости с увеличением содержания зол ТЭС в шихте – с $1900 \text{ кг}/\text{м}^3$ (для образцов из 100 % глины) до $1200\text{--}1300 \text{ кг}/\text{м}^3$ (при 100 % содержании золы). Данный эффект объясняется особенностями зольного порошка, пористые частицы которого не подвержены структурным изменениям в процессе обжига при $975\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, т.к. получены при более высоких температурах ($1200\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$).

Анализ рис. 6 (1) показывает, что водопоглощение керамических образцов уменьшается с увеличением дисперсности зол ТЭС при одинаковом компонентном составе. Например, при содержании в шихте томской золы (рис. 6 (1): 1а, 1б) с исходной дисперсностью ($2300 \text{ см}^2/\text{г}$) 60 % в композиции с глиной, водопоглощение керамических образцов составляет 18 %, а при использовании диспергированной золы ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$) снижается до 14 %. В золокерамических образцах с северским сырьем этот параметр уменьшается незначительно. При содержании в сырьевой смеси золы 40 % как не измельченной, так и после помола, водопоглощение находится в интервале 13–14 %, что обусловлено большим количеством выгорающей составляющей в виде остаточного топлива.

Данные, представленные на рис. 6 (2) показывают, что прочность при изгибе образцов с томской золой при всех исследуемых составах шихт (до помола и после) отличается незначительно – не более 5 %. Небольшое увеличение прочности (с 7,5 до 8,2 МПа) при содержании томской диспергированной золы до 30 % связано с образованием упрочняющих фаз. Рост прочности от использова-

ния микродисперсной золы особенно хорошо прослеживается в образцах с содержанием северского сырья. При 40 % измельченной северской золы в шихте прочность при изгибе увеличивается в 2 раза (с 3 до 6 МПа) по сравнению с образцами, в составе которых зола находится в немолотом состоянии.

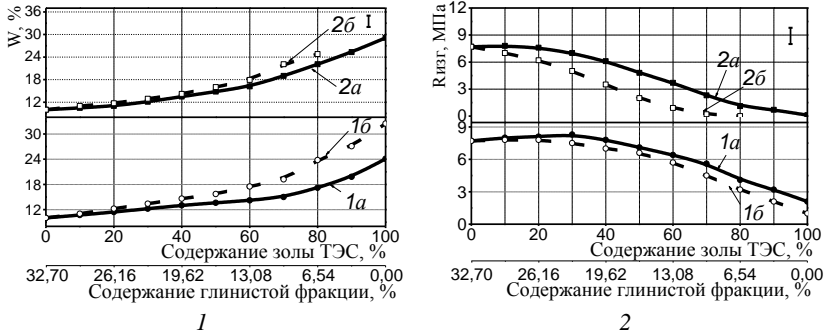


Рисунок 6. Влияние содержания золы ТЭС в шихте на водопоглощение (W , 1) и прочность при изгибе ($R_{изг}$, 2) золокерамических образцов:

1а – томская зола ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$); 2а – северская зола ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$);
1б – томская зола ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$); 2б – северская зола ($900 \text{ см}^2/\text{г}$).

Одной из главных характеристик керамического кирпича является прочность при сжатии. Анализ рис. 7 показывает, что измельчение зол до удельной поверхности $2300\text{--}2700 \text{ см}^2/\text{г}$ приводит к повышению значений прочности.

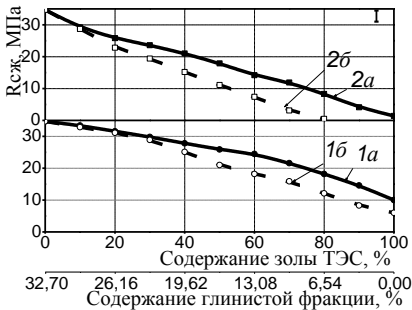


Рисунок 7. Влияние содержания золы ТЭС в шихте на прочность при сжатии ($R_{сж}$) золокерамических образцов:

1а – томская зола ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$);
2а – северская зола ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$);
1б – томская зола ($1800 \text{ см}^2/\text{г}$);
2б – северская зола ($900 \text{ см}^2/\text{г}$).

Керамические образцы с содержанием 60 % томской золы в шихте дисперсностью $1800 \text{ см}^2/\text{г}$ имеют прочность при сжатии в пределах 19 МПа. Замена алюмосиликатного отхода на более дисперсный ($2700 \text{ см}^2/\text{г}$) повышает значение исследуемой характеристики до 26 МПа. В случае с образцами, имеющими в составе 40 % северской золы, повышение прочности при сжатии происходит с 15 до 21 МПа, что объясняется изменениями дисперсности с 900 до $2300 \text{ см}^2/\text{г}$.

На основе проведенных исследований определены рациональные составы шихт керамического кирпича с использованием диспергированных зол ТЭС: содержание томской золы в шихте 60 %, северской – 40 %. Указанные составы справедливы для композиций с глинистым сырьем, обеспечивающим содержание 13–20 % глинистых минералов в шихте. Морозостойкость керамических образцов из рациональных составов составила: для образцов с томской золой – 50 циклов, северской – 35.

С целью изучения физико-химических процессов, протекающих при получении обжиговых керамических изделий с использованием зол ТЭС, был проведен рентгенофазовый и микроструктурный анализы готовых керамических образцов.

При обжиге рациональных составов с томской диспергированной золой (при 975 °С), также как и с северской (при 1000 °С) формируются кристаллизационные фазы кварца ($d = 0,335; 0,425$ нм), муллита ($d = 0,270; 0,228$ нм) и анортита ($d = 0,320; 0,251$ нм). В образцах с северской золой, кроме указанных фаз, образуется геленит ($d = 0,370; 0,177$ нм).

Микрофотографии керамических образцов из рациональных составов с томской золой при увеличении 1000х (рис. 8, 1) показывают относительно плотную структуру. Наблюдается интенсивное развитие стеклофазы и наличие различных по форме пор.

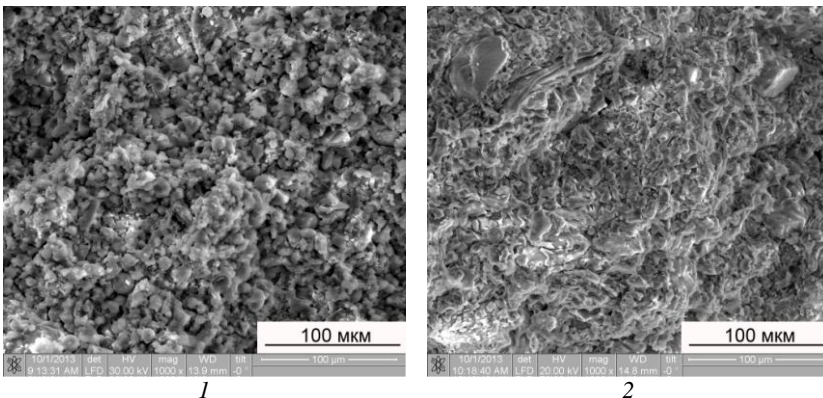


Рисунок 8. Микроструктура керамических образцов из рациональных составов с использованием диспергированной томской (1) и северской золами ТЭС (2) при увеличении 1000х.

Образовавшийся первоначальный расплав заполняет мелкие и частично более крупные поры. Появляются шаровидные поры,

сформированные из полых остеклованных сферических частиц золы. Увеличенное содержание стеклофазы в образцах с северской золой (рис. 8, 2) обусловлено преобладающим содержанием глинистого сырья в шихте (60 %).

Наличие муллитоподобных соединений подтверждается микрофотографиями рациональных составов при увеличении 40000х, на которых видны кристаллы игольчатой формы длиной до 2 мкм и диаметром порядка 20 нм, замноличенные стеклофазой.

Из проведенного исследования следует, что при обжиге образцов полусухого прессования из рациональных составов шихт с микродисперсными золами к основным структурно-фазовым изменениям относятся:

- образование первоначального расплава из глинистого вещества и некоторых легкоплавких зерен золы;
- появление упрочняющих фаз муллито- и анортитоподобных соединений;
- образование монолитной структуры керамического изделия вследствие залечивания пор образовавшейся стеклофазой.

Четвертая глава (Технологические особенности получения керамического кирпича с использованием зол ТЭС, экономическая эффективность и экология) посвящена исследованию технологических параметров получения стеновых керамических изделий с использованием микродисперсных отходов ТЭС и определению экономической эффективности.

В настоящее время используется два основных способа производства стеновых керамических изделий: полусухой и пластический. При этом отмечается, что для производства керамического кирпича с максимально возможным содержанием малопластичного сырья наиболее подходящим является способ полусухого прессования. Это связано с тем, что зола ТЭС, как сырьё, обладает отоощающим действием за счет своей низкой пластичности по сравнению с глиной.

Результаты исследований показали, что диспергирование зол ТЭС позволяет улучшить их пластические свойства вследствие увеличения количества микродисперсных частиц. Кроме этого, принимая во внимание то, что большинство заводов России производят керамический кирпич способом пластического формования, был проведен ряд исследований для корректировки составов кирпича с

использованием диспергированных зол ТЭС в отношении указанного способа изготовления. Полученные данные апробированы в условиях производства, где были изготовлены керамические кирпичи ИФ с использованием диспергированных зол ТЭС.

Для определения марочной прочности керамического кирпича, при производстве его полусухим способом, изготовлены полноразмерные изделия в условиях лаборатории. Физико-механические свойства полученных изделий определялись в соответствии с ГОСТ 530–2012 «Кирпич и камень керамические».

Сравнительный анализ керамических изделий, изготовленных пластическим и полусухим способами (табл. 3) показывает, что при равных прочностных характеристиках образцы керамического кирпича с использованием диспергированных зол ТЭС отличаются пониженной плотностью по сравнению с изделием из 100 % глины.

Таблица 3

Физико-механические свойства керамического кирпича с использованием диспергированных зол ТЭС в составе шихты, полученного разными способами

№ п/п	Содержание сырья в шихте, %		Способ производства	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Морозостойкость, кол-во циклов (марка)	Марочная прочность
	Глина	Томская зола							
1	100	0	пласт.	1950	4–5	16–18	10-11	F50	M175
2	40	60	п/сух.	1670	4–5	16–18	14	51 (F50)	M175
3	60	40	пласт.	1700	4–5	16–18	12	54 (F50)	M175
	Глина	Северская зола							
4	60	40	п/сух.	1600	3–4	14-16	14	37 (F35)	M150
5	80	20	пласт.	1720	3–4	14-16	13	44 (F35)	M150

Снижение плотности при одинаковой марочной прочности однозначно сопровождается понижением коэффициента теплопроводности.

Использование диспергированной томской золы в количестве 60 % позволяет получать стеновые керамические изделия марки М175, содержание северской золы 40 % обеспечивает марку М150, при условии производства полусухим способом.

При пластическом способе производства для получения изделий таких же марок, содержание зол ТЭС в шихте снижается до 40 % – для томской золы и 20 % – для северской.

Анализ на радиоактивность полученных золокерамических изделий показал значение удельной эффективной активности естественных радионуклидов менее 370 Бк/кг, что соответствует требованиям ГОСТ 530-2012.

Разработана технологическая схема производства керамического кирпича, которая позволяет производить изделия из глинистого сырья и алюмосиликатных отходов ТЭС, особенностью которой является наличие диспергирующего устройства для измельчения зол. Кроме этого, компоновка линии обеспечивает получение стеновых керамических изделий как из глинистого сырья без каких-либо добавок, так из шихт, в составе которых содержится только зола ТЭС.

Показано, что при использовании алюмосиликатных отходов ТЭС на заводе по производству керамического кирпича в Томской области мощностью 50 млн. шт. усл. кирп./год, и введение их в шихту в количестве 40–60 %, утилизация зол составит 70–90 тыс. т./год.

По результатам работы был рассчитан «Региональный инвестиционный проект по производству керамического кирпича на основе зол ТЭС», который показал, что при выпуске золокерамического кирпича на заводе мощностью 50 млн. шт. усл. кирп./год и реализация его по цене 7 р./шт., рентабельность продаж составит 42–53 %.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Отходы тепловых электростанций г. Томска представляют собой алюмосиликатное сырьё с удельной поверхностью в естественном состоянии $1800 \text{ см}^2/\text{г}$ и низким содержанием остаточного углерода: 4–6 %. Зола ТЭЦ СХК (ЗАТО Северск) характеризуется дисперсностью $900 \text{ см}^2/\text{г}$. Содержание несгоревшего топлива в сырьё 11–17 %. По содержанию СаО золы являются кислым сырьём.

2. Использование диспергированных отходов ТЭС с удельной поверхностью $2300\text{--}2700 \text{ см}^2/\text{г}$ позволяет увеличить прочность при сжатии сырца на 80–100 % и уменьшить общую усадку стеновых золокерамических изделий на 20–30 %.

3. В процессе фазовых превращений при обжиге золокерамических изделий появляются анортито- и муллитоподобные соединения с кристаллами игольчатой формы длиной до 2 мкм и диаметром порядка 20 нм, являющиеся упрочняющими фазами, которые связываются первоначальным расплавом, полученным из легкоплавких соединений сырья, образуя прочную монолитную структуру.

4. Использование диспергированной томской золы в количестве 60 % по массе в шихте с глинистым сырьём позволяет получать керамические изделия марки не ниже М175, водопоглощением не более 14 % и морозостойкостью не менее F50. При содержании 40 % северской золы после помола получаемые изделия характеризуются маркой не менее М150, водопоглощением не более 14 % и морозостойкостью не ниже F35.

5. Содержание глинистых частиц в количестве 10–20 % в шихте с золой ТЭС дисперсностью $2300\text{--}2700 \text{ см}^2/\text{г}$ обеспечивает плотную упаковку малопластичных частиц, что приводит к формированию прочной монолитной структуры золокерамического изделия.

6. Использование диспергированных зол ТЭС позволяет получать изделия пониженной плотности $1600\text{--}1650 \text{ кг}/\text{м}^3$ с расчетным коэффициентом теплопроводности на 20–25 % ниже по сравнению с керамическими изделиями из глины.

7. Разработанная технологическая схема производства керамического кирпича, отличающаяся от типовой наличием диспергирующего устройства для измельчения зол (Патент РФ № 131664), позволяет получать золокерамический кирпич марок М150–М175.

8. При выпуске золокерамического кирпича на заводе мощностью 50 млн. шт. усл. кирп./год и реализация его по цене 7 р./шт.

(с учетом цен на 2013 г.) рентабельность продаж составит 42–53 %. При этом ежегодное использование зол ТЭС будет в пределах 90000 т. в год, а экономия природного сырья порядка 120000 т.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

В изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Скрипникова, Н.К. Строительные керамические изделия на основе микродисперсных золошлаковых соединений / Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев // Вестник ТГАСУ. – 2011. – № 4. – С. 128–131.

2. Скрипникова, Н.К. Комплексное использование золошлаковых отходов Томской области для получения различных видов строительных материалов / Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 2. – С. 245–249.

3. Юрьев, И.Ю. Исследование влияния модифицированных золошлаковых отходов на свойства обжиговых керамических изделий / И.Ю. Юрьев, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 4. – С. 184–189.

4. Юрьев, И.Ю. Модифицированные алюмосиликатные отходы для строительных керамических материалов / И.Ю. Юрьев, Н.К. Скрипникова // Письма о материалах. – 2013. – Т. 3. – № 4. – С. 268–271.

Патент РФ:

5. Линия по производству керамического кирпича методом полусухого прессования: пат. 131664 Рос. Федерация: МПК В 28 В 15/00 / Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г., Юрьев И.Ю., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Заяц А.А.; заявитель и патентообладатель Том. гос. арх.-строит. ун-т. – № 2013111902; заявл. 15.03.2013; опубл. 27.08.2013, Бюл. № 24. – 5 с.

В сборниках всероссийских и международных конференций, другие публикации:

6. Скрипникова, Н.К. Обжиговые золокерамические изделия / Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев // Актуальные проблемы современности. – 2011. – Т. 70. – № 5. – С. 84–85.

7. Скрипникова, Н.К. Комплексное использование золошлаковых отходов для получения различных видов строительных материалов / Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин, И.Ю. Юрьев // «Энергообеспечение и энергосбережение – региональный аспект»: сб. мат-в конф. – Томск, 2011. – С. 105–107.

8. Юрьев, И.Ю. Строительные керамические изделия с использованием отходов теплоэнергетики / И.Ю. Юрьев, М.Л. Тогидний, Н.К. Скрипникова // Актуальные научные вопросы: реальность и перспективы: сб. мат-в конф. – Тамбов, 2012. – Ч. 2. – С. 137–138.

9. Юрьев, И.Ю. Технологические особенности получения керамических изделий на основе отходов производств / И.Ю. Юрьев, М.Л. Тогидний, К.В. Панарина // «Актуальные проблемы науки и образования: прошлое, настоящее и будущее»: сб. мат-в конф. – Тамбов, 2012. – Ч. 4. – С. 138–139.

10. Юрьев, И.Ю. Использование техногенных отходов в производстве строительных керамических изделий / И.Ю. Юрьев, К.В. Панарина // Мат. 58-й науч.-техн. конф. студентов и молодых ученых ТГАСУ. – Томск, 2012. – С. 463–465.

11. Юрьев, И.Ю. Использование отходов углеобогащения при производстве строительных керамических изделий / И.Ю. Юрьев, М.Л. Тогидний, Н.В. Субботина, Н.С. Елугачева, А.В. Луценко // «Общество, современная наука и образование: проблемы и перспективы»: сб. мат-в конф. – Тамбов, 2012. – Ч. 2. – С. 128–129.

12. Юрьев, И.Ю. Использование микродисперсных материалов при получении строительных керамических изделий / И.Ю. Юрьев, М.Л. Тогидний // «Высокие технологии в современной науке и технике»: сб. науч. тр. II всерос. науч.-техн. конф. молодых ученых, асп. и студ. с межд. уч-м. – Томск, 2013. – Т. 2. – С. 285–287.

13. Юрьев, И.Ю. Исследование возможности использования силикат содержащих отходов для получения стенового керамического кирпича / И.Ю. Юрьев // «Перспективы развития фундаментальных наук»: сб. науч. тр. X межд. конф. молодых ученых и асп. – Томск, 2013. – С. 763–766.

14. Юрьев, И.Ю. Технологические аспекты получения золошлаковых конструкционных керамических изделий / И.Ю. Юрьев // «Молодая мысль: наука, технологии, инновации»: мат. V (XI) всерос. науч.-техн. конф. студ., магистр., асп. и мол. уч. – Братск, 2013. – С. 21–22.

15. Юрьев, И.Ю. Керамический кирпич с использованием золошлаковых отходов / И.Ю. Юрьев, М.С. Требина // Мат. 59-й науч.-техн. конф. студентов и молодых ученых ТГАСУ. – Томск, 2013. – С. 519–521.

Подписано в печать 18.11.2013 г. Формат 60×84.
Бумага офсет. Гарнитура Таймс. Науч.-изд. л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ № 421

Изд-во «ТГАСУ», 634003, г.Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал-макета автора в ООП «ТГАСУ».
634003, г.Томск, ул. Партизанская, 15.