

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 666.712:622.333 –299.88

DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-2-150-156

*Н.К. СКРИПНИКОВА, И.Ю. ЮРЬЕВ, П.В. КОСМАЧЕВ,
В.В. ШЕХОВЦОВ, О.Г. ВОЛОКИТИН, М.А. СЕМЕНОВЫХ,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ОБЖИГОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ*

В статье представлены основные результаты анализа керамического кирпича, изготовленного с добавлением доменного шлама, являющегося отходом металлургического комбината АО «ЕВРАЗ». Рассмотрено влияние наноразмерного порошка диоксида кремния (SiO_2) на физико-механические характеристики готовых изделий. Установлено, что добавление нанопорошка по общей массе смеси 0,05 % приводит к увеличению предела прочности при сжатии. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что при добавлении модифицирующей нанодобавки увеличивается содержание кварцсодержащих компонентов, которые представлены в основном муллито- и анортитоподобными соединениями.

Ключевые слова: керамика; доменный шлак; физико-химические исследования; керамический кирпич; нанопорошок; диоксид кремния.

Для цитирования: Скрипникова Н.К., Юрьев И.Ю., Космачев П.В., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Семеновых М.А. Влияние наноразмерного порошка диоксида кремния на обжиговые строительные материалы с использованием металлургических отходов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 2. С. 150–156.

*N.K. SKRIPNIKOVA, I.Yu. YUR'EV, V.V. KOSMACHEV,
V.V. SHEKHOVTSOV, O.G. VOLOKITIN, M.A. SEMENOVYKH,
Tomsk State University of Architecture and Building*

FIRED BUILDING MATERIALS MANUFACTURED BY ADDING SILICA NANOPOWDER

The paper presents research results on the analysis of ceramic brick manufactured with the addition blast-furnace sludge which is a waste of AO 'EVRAZ' metallurgical combine. The effect of the silica nanopowder is considered in relation to physical and mechanical properties of

* Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ (номер проекта 11.8207.2017/8.9), гранта Президента РФ (МД-553.2018.8) и стипендии Президента РФ (СП-313.2018.1).

finished materials. It is found that the nanopowder addition in the amount of 0.05 wt.% leads to the compressive strength increase. The X-ray phase analysis show that the nanopowder addition increases the amount of quartz-containing components which represent mostly mullite- and anorthite-like compounds.

Keywords: ceramics; blast-furnace sludge; physicochemical research; ceramic brick; nanopowder; silicon dioxide.

For citation: Skripnikova N.K., Yur'ev I.Yu., Kosmachev P.V., Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Semenovikh M.A. Vliyanie nanorazmernogo poroshka dioksida kremniya na obzhigovye stroitel'nye materialy s ispol'zovaniem metallurgicheskikh otkhodov [Fired building materials manufactured by adding silica nanopowder]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 2. Pp. 150–156. (rus)

Керамический кирпич является одним из востребованных материалов на рынке стройиндустрии. Это обусловлено свойствами керамического кирпича, в том числе декоративными качествами. Кирпич керамический обладает высокими физико-механическими показателями, долговечностью, хорошей звукоизоляцией и разнообразием цветов и форм.

На территории Российской Федерации накоплено большое количество техногенных отходов. На сегодняшний день накоплен значительный опыт использования данного типа отходов в качестве замены глинистого сырья [1–4]. Однако применение каждого типа сырья характеризуется своими особенностями и проблемами при использовании в качестве добавок или основного вида сырья. Подбор рациональных составов сырьевой шихты должен обеспечивать производство готовых изделий, гарантирующих стабильность физико-механических характеристик во время использования в соответствующих областях. Таким образом, в настоящее время актуальной задачей является вовлечение в производство керамических строительных материалов низкосортного сырья: отходов обогащения молибденовых руд [5, 6], золошлаковых отходов [7, 8], доменного шлама [9, 10].

Целью настоящей работы является исследование возможности использования в составе шихты для производства керамической продукции отходов металлургического комбината АО «ЕВРАЗ» (г. Новокузнецк), представленных в виде доменного шлама.

Предварительная оценка технологических свойств показала, что доменный шлам относится к непластичному сырью, т. к. он не образует пластичного теста при затворении водой. Была составлена композиция с добавлением глины в соотношении 1:1. Связующая способность оценивалась по формовочным свойствам исследуемой смеси: величинами полного водосодержания и водозатворяемости. По результатам испытания доменный шлам в смеси с глиной образует пластичную, однородную массу.

В работах [11–13] представлены результаты исследований по установлению эффективности влияния наноразмерного порошка на различные виды строительных материалов. При изготовлении керамических образцов с добавлением отходов металлургического комбината АО «ЕВРАЗ» в состав шихты вводилась добавка нанопорошка в виде SiO_2 (0,05 мас. %), что позволило увеличить реакционную активность и содержание кварцевой составляющей. Ис-

пользуемый в ходе работы нанопорошок был получен плазменно-дуговым методом [14], основанным на процессах плавления и испарения высококремнеземистого сырьевого материала (отсевы кварцевого песка Туганского месторождения, Томская область [15]) под действием плазменного потока и последующей конденсации образуемых паров в виде наночастиц целевого продукта в процессе закалки.

В табл. 1 представлено соотношение используемых компонентов при изготовлении лабораторных образцов.

Таблица 1

Исследуемые составы

№ состава	Концентрация используемых компонентов, мас. %		
	Глина	Шлам доменный	Нанодисперсный порошок SiO ₂
1	100	–	–
2	90	10	–
3	60	40	–
4	90	10	0,05
5	60	40	0,05

Исследовались составы с содержанием шлама доменных печей 10 и 40 мас. %. В часть образцов была введена модифицирующая добавка нанопорошка SiO₂.

Для изготовления лабораторных образцов использовался способ полусухого формования. При формовке образцов большое значение уделялось гомогенизации смеси. Для равномерного распределения наночастиц диоксида кремния была использована ультразвуковая ванна. С использованием ультразвуковой ванны приготавливалась водная суспензия с добавлением нанопорошка в количестве 10 % от общей массы смеси. Полученная суспензия использовалась для затворения глинистой массы. Готовые образцы выдерживались в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 100–110 °С, после чего производился обжиг при температуре 950 °С в течение 7 ч. На выходе получены образцы размером 50×50×20 мм, усадки и деформации образцов после обжига не наблюдалось.

Физико-механические характеристики готовых изделий оценивались по основным показателям: плотность (ρ), прочность при сжатии ($R_{сж}$), водопоглощение (W), морозостойкость (F). В табл. 2 представлены значения физико-механических свойств готовых изделий при различном составе шихты.

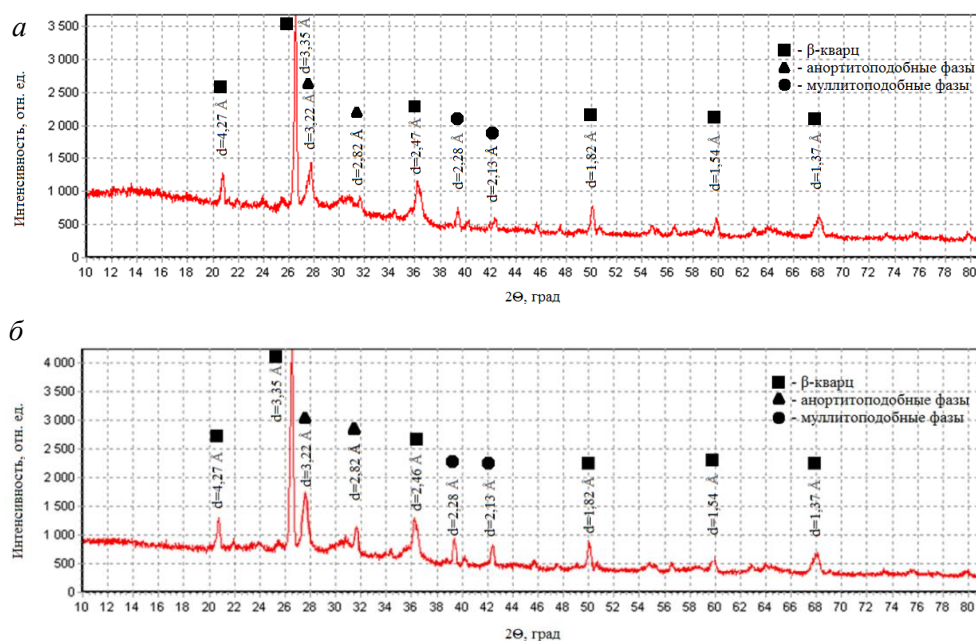
Согласно полученным результатам (табл. 2) установлено, что введение в состав шихты металлургического отхода снижает плотность образцов на 24 % и прочность при сжатии на 17 %, водопоглощение увеличивается на 3 %. Однако введение в состав наноразмерного порошка позволяет увеличить прочностные показатели на 36 % и уменьшить водопоглощение на 3 % по сравнению с образцом, изготовленным с использованием отходов без добавки.

Таблица 2

Физико-механические показатели образцов

№ состава	Физико-механические показатели			
	ρ , кг/м ³	$R_{сж}$, МПа	W , %	F , цикл
1	2100 ± 5	49 ± 1	16 ± 0,3	> 50
2	1950 ± 5	41 ± 1	17 ± 0,3	> 50
3	1600 ± 5	31 ± 1	19 ± 0,3	> 50
4	1950 ± 5	57 ± 1	14 ± 0,3	> 50
5	1640 ± 5	34 ± 1	17 ± 0,3	> 50

Для установления влияния наноразмерного порошка диоксида кремния на фазовый состав полученных керамических изделий проведен качественный рентгенофазовый анализ. Анализ проводился для образцов, изготовленных по составу № 2 и № 4, которые показали оптимальные значения по прочности при сжатии для производства изделий в рамках выпуска полноценных готовых изделий. На рисунке приведены результаты качественного рентгенофазового анализа.



Результаты качественного рентгенофазового анализа для образцов, изготовленных по составу № 2 (а) и № 4 (б)

Путем анализа полученных рентгенограмм установлено, что содержание кварцсодержащих компонентов увеличивается при введении наноразмерного диоксида кремния. Также увеличивается концентрация муллитоподобных (2,28 Å; 2,13 Å) и анортитоподобных соединений (3,22 Å; 2,82 Å), обес-

печивающих прочность готовых изделий, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рентгеновских максимумов.

В результате проведенных экспериментов по исследованию влияния наноразмерного диоксида кремния на физико-механические характеристики изготовленных керамических изделий на основе отходов металлургического комбината АО «ЕВРАЗ» установлено, что из двухкомпонентных сырьевых смесей (10–40 % шлама + 90–60 % глинистого сырья) возможно получение керамических стеновых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Использование нанопорошка диоксида кремния увеличивает прочностные показатели на 36 %, а также уменьшает водопоглощение на 3 %. При получении строительных материалов из вторичного сырья экономическая эффективность обусловлена снижением потребности в первичных минерально-сырьевых ресурсах, кроме того, отпадет необходимость в специализированных карьерах по разработке глин, нарушении природных ландшафтов и т. д. На основе результатов исследований влияния наночастиц диоксида кремния на модифицируемые изделия можно говорить о перспективах их использования в керамических материалах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Суворова О.В., Макаров Д.В., Кумарова В.А., Некипелов Д.А. Использование отходов обогащения руд для получения строительной керамики с повышенными физико-техническими свойствами // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 263–266.
2. Zhang L. Production of bricks from waste materials – A review // Construction and Building Materials. 2013. V. 47. P. 643–655.
3. Velasco P.M. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material // Construction and Building Materials. 2014. V. 63. P. 97–107.
4. Столбоушкин А.Ю. Стеновые керамические материалы матричной структуры на основе неспекающегося малопластичного техногенного и природного сырья: дис. ... докт. техн. наук. Новосибирск, 2014. С. 365.
5. Верецагин В.И., Бурученко А.Е., Кацук И.В. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов // Строительные материалы. 2000. № 7. С. 20–23.
6. Левит А.И. Современное состояние и перспективы недропользования на Южном Урале // Вестник Челябинского государственного университета. 2007. № 6. С. 48–55.
7. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Отмахов В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К. Исследование полых микросфер, полученных на основе золошлаковых отходов ТЭС Кемеровской области в потоке термической плазмы // Стекло и керамика. 2018. № 1. С. 36–39.
8. Котляр В.Д., Устинов А.В., Ковалев В.Ю., Терехина Ю.В. Керамические камни компрессионного формования на основе опок и отходов обогащения // Строительные материалы. 2013. № 4. С. 44–46.
9. Лазарева Т.Л., Куликова Е.С. Исследование влияния отходов промышленности на свойства стеновой керамики // Технические науки – от теории к практике. 2016. № 55. С. 135–140.
10. Гурьева В.А., Бутримова Н.В., Дорошин А.В., Дубинецкий В.В., Вдовин К.М. Эколого-экономический эффект применения нефтешламов при производстве керамического кирпича // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 11-4 (53). С. 50–53.
11. Космачев П.В., Демьяненко О.В., Власов В.А., Копаница Н.О., Скрипникова Н.К. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 4 (63). С. 101–106.

12. Саркисов Ю.С., Копаница Н.О., Касаткина А.В. О некоторых аспектах применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 4. С. 226–234.
13. Шандаков С.Д., Кособуцкий А.В. Оптические свойства пленок на основе углеродных нанотрубок в инфракрасном и терагерцовом диапазоне спектра // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 5. С. 130–136.
14. Космачев П.В., Власов В.А., Скрипникова Н.К. Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO₂, полученного плазменным методом из природных высококремнеземистых сырьевых материалов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60. № 2. С. 46–50.
15. Абзаев Ю.А., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Исследования по использованию плазменной технологии при получении кварцевой керамики. Часть 1: Анализ кварцевого песка // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2014. № 5 (46). С. 106–111.

REFERENCES

1. Suvorova O.V., Makarov D.V., Kumarova V.A., Nekipelov D.A. Ispol'zovaniye otkhodov obogashcheniya rud dlya polucheniya stroitel'noy keramiki s povyshennymi fiziko-tekhnicheskimi svoystvami [Ore tails in building ceramics production with increased physical and technical properties]. *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNTs RAN*. 2017. No. 14. Pp. 263–266. (rus)
2. Zhang L. Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials*. 2013. V. 47. Pp. 643–655.
3. Velasco P.M. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material. *Construction and Building Materials*. 2014. V. 63. Pp. 97–107.
4. Stolboushkin A.Yu. Stenovyye keramicheskiye materialy matrichnoy struktury na osnove nespekayushchegosya maloplastichnogo tekhnogennogo i prirodnogo syr'ya: dis. dokt. tekhn. nauk [Wall ceramic materials of matrix structure based on non-caking low-plastic industrial and natural raw material. DSc Thesis]. Novosibirsk, 2014. Pp. 365. (rus)
5. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Kashchuk I.V. Vozmozhnosti ispol'zovaniya vtorichnogo syr'ya dlya polucheniya stroitel'noy keramiki i sitallov [Secondary raw materials in building ceramics production and sitalls]. *Stroitel'nye materialy*. 2000. No. 7. Pp. 20–23. (rus)
6. Levit A.I. Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy nedropol'zovaniya na Yuzhnom Urale [Current state and prospects of subsoil use in the Southern Urals]. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2007. No. 6. Pp. 48–55. (rus)
7. Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Otmakhov V.I., Volokitin G.G., Skripnikova N.K. Issledovaniye polykh mikrosfer, poluchennykh na osnove zoloshlakovykh otkhodov TES Kemerovskoy oblasti v potoke termicheskoy plazmy [Hollow ash and slag waste-based microspheres using thermal plasma treatment]. *Steklo i keramika*. 2018. No. 1. Pp. 36–39. (rus)
8. Kotlyar V.D., Ustinov A.V., Kovalev V.Yu., Terekhina Yu.V. Keramicheskiye kamni kompressionnogo formovaniya na osnove opok i otkhodov obogashcheniya [Compression molding of ceramic stone based on molding box and tails]. *Stroitel'nye materialy*. 2013. No. 4. Pp. 44–46. (rus)
9. Lazareva T.L., Kulikova E.S. Issledovaniye vliyaniya otkhodov promyshlennosti na svoystva stenovoy keramiki [Industry waste effect on wall ceramics properties]. *Tekhnicheskie nauki - ot teorii k praktike*. 2016. No. 55. Pp. 135–140. (rus)
10. Guryeva V.A., Butrimova N.V., Doroshin A.V., Dubinetsky V.V., Vdovin K.M. Ekologo-ekonomicheskii effekt primeneniya nefteshlamov pri proizvodstve keramicheskogo kirpicha [Ecological and economic benefit from using oil sludge in ceramic brick production]. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*. 2016. No. 11-4 (53). Pp. 50–53. (rus)
11. Kosmachev P.V., Dem'yanenko O.V., Vlasov V.A., Kopanitsa N.O., Skripnikova N.K. Kompozitsionnye materialy na osnove cementa [Composite materials based on cement with nanodispersed silicon dioxide]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. No. 4 (63). Pp. 101–106. (rus)
12. Sarkisov Yu.S., Kopanitsa N.O., Kasatkina A.V. O nekotorykh aspektakh primeneniya nanomaterialov i nanotekhnologiy v stroitel'stve [Aspects of construction application of nano-

- materials and nanotechnologies]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No. 4. Pp. 226–234. (rus)
13. *Shandakov S.D., Kosobutsky A.V.* Opticheskiye svoystva plenok na osnove uglevodnykh nanotrubok v infrakrasnom i teragertsovom diapazone spektra [Optical properties of films based on carbon nanotubes in infrared and terahertz spectral ranges]. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2016. T. 59. No. 5. Pp. 130–136. (rus)
 14. *Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K.* Issledovanie struktury i svoystv nanoporoshka SiO₂, poluchennogo plazmennym metodom iz prirodnykh vysokokremnezemistykh syr'evykh materialov [Structure and properties of silica nanopowder obtained by plasma treatment from natural high-silica raw materials]. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2017. V. 60. No. 2. Pp. 46–50. (rus)
 15. *Abzaev Yu.A., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V.* Issledovaniya po ispol'zovaniyu plazmennoy tekhnologii pri poluchenii kvartsevoy keramiki. Chast' 1: Analiz kvartsevogo peska [Plasma treatment of quartz ceramics. Part 1. Silica sand analysis]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2014. No. 5. Pp. 106–111. (rus)

Сведения об авторах

Скрипникова Нелли Карповна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

Юрьев Иван Юрьевич, канд. техн. наук, начальник управления научной деятельностью, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, yiywork@mail.ru

Космачев Павел Владимирович, ассистент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, pvkosm@gmail.com

Шеховцов Валентин Валерьевич, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Волокитин Олег Геннадьевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, volokitin_oleg@mail.ru

Семеновых Марк Андреевич, магистрант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, semenovykhmark@gmail.com

Authors Details

Nelli K. Skripnikova, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2 Building 2, 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

Ivan Yu. Yur'ev, PhD, Head of Research Department, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia; yiywork@mail.ru

Pavel V. Kosmachev, Assistant Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2 Building 2, 634003, Tomsk, Russia, pvkosm@gmail.com

Valentin V. Shekhovtsov, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2 Building 2, 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

Oleg G. Volokitin, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2 Building 2, 634003, Tomsk, Russia, volokitin_oleg@mail.ru

Mark A. Semenovykh, Undergraduate, Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2 Building 2, 634003, Tomsk, Russia, semenovykhmark@gmail.com