

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 691.421.24

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-115-121

*Н.К. СКРИПНИКОВА, В.А. ВЛАСОВ, М.А. СЕМЕНОВЫХ,
Г.Г. ВОЛОКИТИН, В.В. ШЕХОВЦОВ,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В работе исследуется возможность использования отходов металлургического комбината, состоящих из углеродсодержащих компонентов. Исследованы физико-механические характеристики полученных изделий в зависимости от составов и гранулометрии исходного сырья. Установлено, что использование углеродсодержащих отходов позволяет получать керамические кирпичи со следующими характеристиками: $\rho \sim 2150 \text{ кг/м}^3$, $R_{\text{сж}} \sim 42 \text{ МПа}$, $W \sim 3,4 \%$, морозостойкостью более 50 циклов. Представлены результаты процессов фазообразования при получении керамических изделий. Установлено, что использование углеродсодержащих соединений позволяет получать алюмосиликатные соединения типа анортитов, которые придают прочностные характеристики готовым изделиям.

Ключевые слова: техногенный отход; керамика; строительство; свойства; кирпич; рентгенофазовый анализ.

Для цитирования: Скрипникова Н.К., Власов В.А., Семеновых М.А., Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В. Исследование возможности использования углеродсодержащего техногенного сырья при производстве керамических изделий // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 6. С. 115–121.
DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-115-121

*N.K. SKRIPNIKOVA, V.A. VLASOV, M.A. SEMENOVYKH,
G.G. VOLOKITIN, V.V. SHEKHOVTSOV,
Tomsk State University of Architecture and Building*

CARBON-CONTAINING TECHNOGENIC RAW MATERIALS IN CERAMIC PRODUCT PRODUCTION

The paper explores the possibility of using carbon-containing waste produced by a metallurgical plant. The physico-mechanical characteristics of the obtained products are studied depending on the compositions and the grain size of the feedstock. It is found that the use of carbon-containing waste

© Скрипникова Н.К., Власов В.А., Семеновых М.А., Волокитин Г.Г.,
Шеховцов В.В., 2019

allows producing ceramic bricks with the following parameters: $\rho \sim 2150 \text{ kg/m}^3$, $R_{sg} \sim 42 \text{ MPa}$, $W \sim 3.4 \%$, and the frost resistance of over 50 cycles. The results of phase formation in ceramic products are presented. It is shown that the use of carbon-containing waste allows to obtain aluminosilicate compounds, such as anorthites and quartz-containing compounds, which give strength characteristics to finished products.

Keywords: waste; ceramics; construction; properties; brick; X-ray phase analysis.

For citation: Skripnikova N.K., Vlasov V.A., Semenovych M.A., Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya ugle rodsoderzhashchego tekhnogenenogo syr'ya pri proizvodstve keramicheskikh izdelii [Carbon-containing technogenic raw materials in ceramic product production]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2019. V. 21. No. 6. Pp. 115–121.

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-115-121

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 отходов металлургических комбинатов. Кроме того, использование отходов металлургической промышленности в производстве строительных материалов позволит предотвращать негативное воздействие на окружающую среду, а также развивать экологически безопасные энергоэффективные технологии.

Углеродсодержащие отходы образуются на металлургических предприятиях в процессе обогащения и выплавки металлов. В силу высокого содержания углерода (более 10 % масс.) представляется возможность их использования в производстве строительных керамических изделий, т. к. прогнозируется, что этот отход в композициях с глиносодержащим сырьем улучшает пластичность сырьевой массы, при обжиге является выгорающей добавкой, следовательно, снижает температуру образования первичного расплава [1–6].

Целью настоящей работы является разработка составов и исследование свойств полученного керамического кирпича с применением углеродсодержащих отходов металлургической промышленности.

Сырьевыми материалами, используемыми в работе, являются техногенный отход и глинистое сырье. С целью идентификации кристаллических фаз и определения их относительных концентраций сырьевые материалы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Данные, полученные с помощью РФА, представлены на рис. 1.

В работе использовалось глинистое сырье Верхового месторождения Томской обл. В ходе работ были исследованы его химический, гранулометрический составы. Химический состав глин представлен следующими оксидами: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 . Значительное содержание кремнезе-

ма в глине (до 80 %) может говорить либо о запесоченности, либо о том, что ее главным глинообразующим минералом является не каолинит. Высокий процент глинозема (до 40 %) свидетельствует об огнеупорности сырья. Глины, содержащие мало глинозема и большое количество щелочноземельных (CaO и MgO) и щелочных (K_2O) оксидов, являются легкоплавкими и пригодны для изготовления изделий строительной керамики. Рентгенофазовый анализ глинистого сырья (рис. 1, а) показал, что глина представлена в основном фазами кварца, глинистые минералы определены фазами иллита, биотита и монтмориллонита. Карбонатные включения представлены кальцитом. На основе анализа глину можно отнести к группе монтмориллонито-гидрослюдистых с небольшим содержанием каолинита, обогащенной кварцем и слегка закарбонизованной кальцитовыми включениями. По гранулометрическому анализу глина представляет собой дисперсную породу, состоящую из частиц пластинчатых минералов, в основном в виде фракции от 1 до 0,01 мкм, и сопутствующих примесей иных минералов в виде крупных включений карбонатов (кальцитов, доломитов), песка и др.

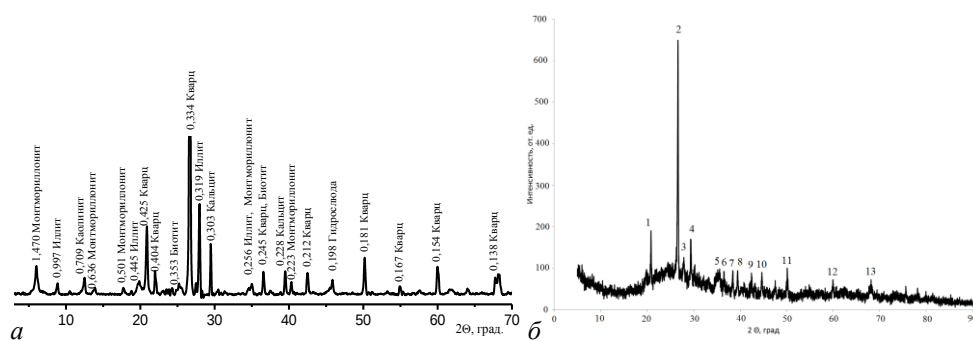


Рис. 1. Дифрактограмма используемого сырья:
а – глинистого сырья; б – техногенного сырья

Рентгенофазовый анализ (рис. 1, а) показал, что глина представлена в основном фазами кварца. Глинистые минералы определены фазами иллита, биотита и монтмориллонита. Карбонатные включения представлены кальцитом.

В качестве вторичного сырья в работе используется техногенное сырье, отобранное из шламохранилища металлургического комбината, которое образуется посредством накопления многотоннажных отходов производства. Техногенный отход изучен на предмет соответствия компонентному составу для производства керамических изделий и представляет собой углеродсодержащий материал со следующим составом компонентов: C – до 11 %, SiO_2 – до 12 %, Al_2O_3 – до 5 %, CaO – до 3 %, FeO – до 3 %, остальное – вода.

Из анализа дифрактограммы (рис. 1, б) следует, что углеродсодержащие фазы представлены пиками 1, 2, 3, 8, 9, 13.

По результатам РФА можно констатировать, что техногенный отход представлен углеродсодержащими соединениями и аморфной стеклофазой. Проведенные исследования состава данного отхода показали возможность использования его в составах керамических изделий в качестве выгорающих компонентов

в виде углерода и образования центров кристаллизации при получении комплексных алюмосиликатных, а именно анортитоподобных соединений [7, 8].

Техногенный отход, используемый при получении керамического кирпича, представляет собой мелкодисперсную скоагулированную шламовую массу. Поэтому предварительно сырье необходимо подвергать обработке, что включает сушку и последующий помол. После обработки полученное тонкодисперсное сырье просеивалось через сито с диаметром ячеек 14 мкм.

Изготовление изделий осуществлялось полусухим способом формования. В составах лабораторных образцов содержание техногенного сырья варьируется от 10 до 50 %. Формовочная влажность образцов составляла 10 % при давлении формования $25 \pm 0,5$ МПа.

Для статистической обработки экспериментальных данных изготавливалось по 10 образцов для каждого экспериментального состава.

Исследование полученных образцов проводили путем изучения их физико-механических характеристик: прочность при сжатии, плотность, водопоглощение и морозостойкость. Данные, полученные в процессе исследования, представлены в таблице.

Физико-механические показатели керамических изделий

Состав	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Морозостойкость, цикл
Глина 100 %	2200	45,7	12,6	>50
Глина/отход – 90/10 %	2150	48,8	3,4	>50
Глина/отход – 80/20 %	2100	46,5	7,5	>50
Глина/отход – 50/50 %	1950	42,8	8,6	46

Анализ таблицы показывает, что изделия, изготовленные с применением техногенных отходов, в сравнении с контрольным образцом (100 % глины), обладают меньшим водопоглощением, близким по величине значением плотности, достаточной устойчивостью к морозу, при этом наблюдается увеличение прочностных качеств. Увеличение прочностных показателей объясняется тем, что углеродсодержащие компоненты, входящие в состав сырья, при обжиге образуют первичный расплав, который, переходя в стеклофазу, армирует изделие.

С целью изучения фазообразования в процессе обжига керамических изделий проведен РФА готовых образцов. На основании результатов физико-механических испытаний была отобрана партия с наиболее высокими показателями, которая в дальнейшем сравнивалась с пробой контрольного образца. Результаты РФА представлены на рис. 2.

Из представленных данных следует, что при введении углеродсодержащего компонента снижается относительная интенсивность полос, характерных для кристаллических фаз. Количество фаз, характерных для анортитоподобных соединений и кварца, несколько снизилось за счет большего образования стеклосодержащих компонентов. При этом увеличивается количество аморфной фазы. Жидкая фаза, образующаяся при температуре обжига, при охлаждении превращается в стекло [9, 10]. Конечными фазами, присутствующими в матери-

але, являются стекло, анортит и кварц в количествах, зависящих от состава и условий температурной обработки [11]. С увеличением количества углеродсодержащих компонентов в сырье (30–50 % масс.) наблюдается большее количество анортитоподобных компонентов, образуется большее количество кремнеземистой жидкой фазы при более низких температурах. При этом прослеживается высокая степень остеклованности [12–15].

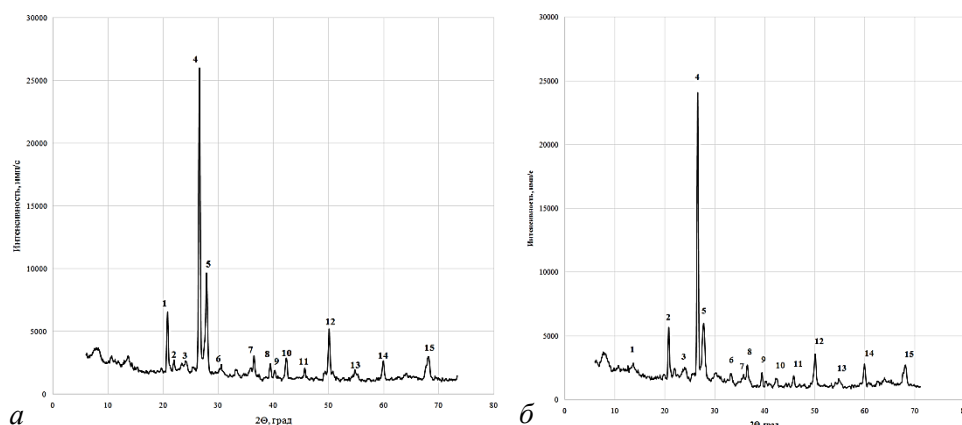


Рис. 2. Дифрактограмма полученных изделий:

а – контрольного образца; б – с использованием техногенного отхода

Таким образом, использование углеродсодержащих отходов в составе шихты для производства керамических изделий позволяет получать стеновые керамические кирпичи марки М200. Параллельно с этим решается и экологическая проблема загрязнения окружающей среды за счет использования данного техногенного отхода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., Яценко А.И. Формирование структуры и свойств эффективной стеновой керамики на основе отходов металлургического производства // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2019. № 2 (202). С. 43–47.
2. Кайракбаев А.К., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование отходов обогащения цветной и черной металлургии Казахстана в производстве керамических материалов // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 6. С. 12–16.
3. Беккалиев Н.М., Тауышев О.У., Умерешова С.Г. и др. Использование производственных отходов в производстве керамического кирпича // European Journal of Technical and Natural Sciences. 2019. № 2. С. 12–18.
4. Скрипникова Н.К., Семеновых М.А., Волокитин О.Г. Обжиговые строительные материалы с использованием металлургических отходов // Евразийский союз ученых. 2018. № 2-1 (47). С. 47–49.
5. Кара-сал Б.К.О., Серен Ш.В., Сат Д.Х.О. Клинкерный кирпич на основе нетрадиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2018. № 4 (712). С. 51–58.
6. Имангазин М.К., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. и др. Инновационные направления использования отходов черной металлургии в производстве керамического кирпича // Металлург. 2017. № 2. С. 22–25.

7. Kotova O.B., Ignatiev G.V., Shushkov D.A., Harja M., Broekmans M.A.T.M. Preparation and Properties of Ceramic Materials from Coal Fly Ash // 9th Geoscience Conference for Young Scientists: Minerals: structure, properties, methods of investigation. Ekaterinburg: Ural Fed Univ., 2020. P. 101–107.
8. Gineika A., Baltakys K., Dambrasukas T. The application of silica gel waste for the two-step synthesis of wollastonite in temperature range of 200–950 degrees C // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2019. V. 103. № 3. P. 2263–2273.
9. Kenzour A., Belhouchet H., Kolli M. et al. Sintering behavior of anorthite-based composite ceramics produced from natural phosphate and kaolin // Ceramics international. 2019. V. 45. № 16. P. 20258–20265.
10. Hossain, S.K.S., Roy, P.K. Fabrication of sustainable ceramic board using solid-wastes for construction purpose // Construction and building materials. 2019. V. 222. P. 26–40.
11. Wang S.X., Wang H., Chen Z.W. et al. Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from fly ash and natural minerals // Ceramics international. 2019. V. 45. № 13. P. 18306–18314.
12. Sutcu M., Erdogmus E., Gencel O., Gholampour A., Atan E., Ozbakkaloglu, T. Recycling of bottom ash and fly ash wastes in eco-friendly clay brick production // Journal of cleaner production. 2019. V. 233. P. 753–764.
13. Ma B.Y., Su C., Ren X., et al. Preparation and properties of porous mullite ceramics with high-closed porosity and high strength from fly ash via reaction synthesis process // Journal of alloys and compounds. 2019. V. 803. P. 981–991.
14. Скрипникова Н.К., Луценко А.В., Литвинова В.А. и др. Обжиговые строительные материалы с использованием отходов теплоэнергетики // Инновационные технологии в машиностроении : сб. трудов VIII Международной научно-практической конференции. Юргинский технологический институт, 2017. С. 231–233.
15. Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G. et al. Bottom ash waste used in different construction materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. P. 012013.

REFERENCES

1. Yatsenko N.D., Vil'bitskaya N.A., Yatsenko A.I. Formirovanie struktury i svoystv effektivnoi stenovoi keramiki na osnove otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva [The formation of structures and properties of building wall ceramics based on metallurgical production waste]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Seriya: Tekhnicheskie nauki*. 2019. No. 2 (202). Pp. 43–47. (rus)
2. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Ispol'zovanie otkhodov obogashcheniya tsvetnoi i chernoi metallurgii kazakhstana v proizvodstve keramicheskikh materialov [The use of enrichment waste from non-ferrous and ferrous metallurgy in Kazakhstan in the production of ceramic materials]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2019. V. 23. No. 6. Pp. 12–16. (rus)
3. Bekkaliev N.M., Tauyshev O.U., Umereshova S.G., et al. Ispol'zovanie proizvodstvennykh otkhodov v proizvodstve keramicheskogo kirpicha [Industrial waste in the production of ceramic bricks]. *European Journal Technical and Natural Sciences*. 2019. No. 2. Pp. 12–18. (rus)
4. Skripnikova N.K., Semenovyykh M.A., Volokitin O.G. Obzhigovye stroitel'nye materialy s ispol'zovaniem metallurgicheskikh otkhodov [Calcined building materials based on metallurgical waste]. *Evrasiiskii soyuz uchenykh*. 2018. No. 2-1 (47). Pp. 47–49. (rus)
5. Kara-sal B.K.O., Seren Sh.V., Sat D.Kh.O. Klinkernyi kirpich na osnove netraditsionnykh materialov [Clinker brick based on unconventional materials]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2018. No. 4 (712). Pp. 51–58. (rus)
6. Imangazin M.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z., et al. Innovatsionnye napravleniya ispol'zovaniya otkhodov chernoi metallurgii v proizvodstve keramicheskogo kirpicha [Innovative use of ferrous metallurgy waste in the production of ceramic bricks]. *Metallurg*. 2017. No. 2. Pp. 22–25. (rus)
7. Kotova O.B., Ignatiev G.V., Shushkov D.A., Harja M., Broekmans M.A.T.M. Preparation and properties of ceramic materials from coal fly ash. *Proc. 9th Geoscience Conf. for Young Scientists 'Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation'*. Ekaterinburg, 2020. Pp. 101–107.

8. Gineika A., Baltakys K., Dambrasukas T. The application of silica gel waste for the two-step synthesis of wollastonite in temperature range of 200–950 degrees C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. V. 103. No. 3. Pp. 2263–2273.
9. Kenzour A., Belhouichet H., Kolli M., et al. Sintering behavior of anorthite-based composite ceramics produced from natural phosphate and kaolin. *Ceramics International*. 2019. V. 45. No. 16. Pp. 20258–20265.
10. Hossain, S.K.S., Roy, P.K. Fabrication of sustainable ceramic board using solid-wastes for construction purpose. *Construction and Building Materials*. 2019. V. 222. Pp. 26–40.
11. Wang S.X., Wang H., Chen Z.W. et al. Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from fly ash and natural minerals. *Ceramics International*. 2019. V. 45. No. 13. Pp. 18306–18314.
12. Sutcu M., Erdogmus E., Gencel O., Gholampour A., Atan E., Ozbakkaloglu T. Recycling of bottom ash and fly ash wastes in eco-friendly clay brick production. *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 233. Pp. 753–764.
13. Ma B.Y., Su C., Ren X., et al. Preparation and properties of porous mullite ceramics with high-closed porosity and high strength from fly ash via reaction synthesis process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 803. Pp. 981–991.
14. Skripnikova N.K., Lutsenko A.V., Litvinova V.A., et al. Obzhigovye stroitel'nye materialy s ispol'zovaniem otkhodov teploenergetiki [Calcined building materials based on heat-power engineering waste]. In: "Innovatsionnye tekhnologii v mashinostroenii sbornik trudov" VIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Yurginskii tekhnologicheskii institute (Proc. 7th Int. Sci. Conf. 'Innovative Technologies in Engineering'). 2017. Pp. 231–233. (rus)
15. Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., et al. Bottom ash waste used in different construction materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. P. 012013.

Сведения об авторах

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

Власов Виктор Алексеевич, докт. физ.-мат. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, rector@tsuab.ru

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

Волокитин Геннадий Георгиевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, vgg-tomsk@mail.ru

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

Authors Details

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

Viktor A. Vlasov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, rector@tsuab.ru

Mark A. Semenovkh, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, semenovkhmark@gmail.com

Gennadii G. Volokitin, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, vgg-tomsk@mail.ru

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