

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 666.712

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-2-112-119

*Н.К. СКРИПНИКОВА, Д.К. ГРИГОРЕВСКАЯ, М.А. СЕМЕНОВЫХ,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Рассмотрены возможности получения теплоизоляционного керамического кирпича с использованием зольных микросфер. Исследовано влияние основных технологических факторов на свойства керамических материалов и физико-химических процессов, происходящих при получении композиций.

Для проведения исследований использовались глинистое сырье Верхового месторождения Томской области и зольные пылевые микросферы Беловской ГРЭС. Было установлено, что применение зольных микросфер в составе шихты в количестве 80 % приводит к уменьшению средней плотности образцов по сравнению с эталоном на 50 %, водопоглощения на 28 % и теплопроводности до 50 %, при этом увеличивается средняя прочность при сжатии на 22 % и при изгибе на 30 %. По данным рентгенофазового анализа выявлено, что лабораторные образцы представлены в основном следующими кристаллическими фазами: кварцем, геленитом, альбитом, кианитом, анортитоподобными и муллитоподобными соединениями. Присутствие данных минералов в составе обеспечивает прочностные свойства полученных обожженных композиций. Микроскопическое исследование показало, что структура образцов в основном однородна, при этом наблюдается значительное количество закрытых и полужакрытых пор, труднодоступных и недоступных для воды. Этот фактор оказывает существенное влияние на повышение морозостойкости изделия, вызывая релаксацию напряжений, возникающих при замерзании воды в порах. Как результат были получены лабораторные образцы с улучшенными теплофизическими качествами.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы; керамический кирпич; зольные микросферы; золошлаковые отходы, обжиговые изделия.

Для цитирования: Скрипникова Н.К., Григоревская Д.К., Семеновых М.А. Исследование влияния зольных микросфер на свойства керамических изделий // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22. № 2. С. 112–119.

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-2-112-119

*N.K. SKRIPNIKOVA, D.K. GRIGOREVSKAYA, M.A. SEMENOVYKH,
Tomsk State University of Architecture and Building*

THE INFLUENCE OF ASH MICROSPHERES ON CERAMIC PROPERTIES

The paper deals with the problem of producing heat-insulating ceramic bricks using ash microspheres. The influence of the main technological factors on the ceramic material properties and

physicochemical processes in composition preparation is investigated. Clay raw materials of the Verkhovaya deposit of the Tomsk region and ash hollow microspheres of the Belovskaya power plant are studied. It is found that 80 % ash microspheres in the mixture composition reduces the average density by 50 % and water absorption by 28 %; and increases thermal conductivity by 50 %, average compressive strength by 22 % and flexural strength by 30 %. According to the X-ray analysis, laboratory samples represent the following crystalline phases: quartz, gehlenite, albite, kyanite, anorthite- and mullite-like compounds. The presence of these minerals in the composition improves the strength properties of the resulting calcined compositions. Microscopy observations show that the structure of the samples is mostly uniform, with a significant number of closed and half-closed pores, that are difficult to reach and inaccessible to water. This factor significantly affects the frost resistance of the product, causing stress relaxation arising from water frozen in pores. As a result, the obtained laboratory samples have the improved thermophysical quality.

Keywords: heat-insulating materials; ceramic brick; ash microspheres; ash and slag waste; burning products.

For citation: Skripnikova N.K., Grigorevskaya D.K., Semenovych M.A. Issledovanie vliyaniya zol'nykh mikrosfer na svoystva keramicheskikh izdelii [The influence of ash microspheres on ceramic properties]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2020. V. 22. No. 2. Pp. 112–119.

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-2-112-119

В настоящее время показатели энергоэффективности зданий и сооружений перестали носить рекомендательный характер и стали обязательными. В России энергосбережение считается одной из главных приоритетных задач, решение которой может существенно сократить затраты на выработку энергии в будущем. В связи с этим обеспечение экономических и энергосберегающих условий эксплуатации современного жилья предопределяет широкое использование теплоизоляционных керамических изделий.

Для достижения установленного СНиП 23-02–2003 «Тепловая защита зданий» уровня теплоизоляции из условий энергосбережения в настоящее время широко используются стены из облегченной кладки [1]. В качестве облицовочного слоя в них, как правило, используют теплоизоляционный керамический кирпич. К сожалению, промышленный объем запасов глины, используемой на кирпичных заводах, быстро истощается. Поэтому, как ни парадоксально, для современного керамического производства все чаще встает вопрос «сырьевого голода» на фоне повсеместно распространенных залегающих глинистых пород. Особенно характерна эта ситуация для большинства районов Западной Сибири и регионов Дальнего Востока [2, 3].

Решением данной актуальной народнохозяйственной проблемы может стать использование золошлаковых отходов тепловых электростанций (далее ТЭС) в качестве вторичного сырья для изготовления обжиговых штучных изделий. Так, например, одним из наиболее ценных компонентов угольной золы ТЭС являются зольные микросферы, представляющие собой мелкодисперсный сыпучий порошок, состоящий из полых тонкостенных частиц сферической формы, алюмосиликатного состава, диаметром в несколько десятков или сотен микрон [4, 5]. Важной особенностью микросфер, выгодно отличающей их от традиционных наполнителей, является высокая прочность, наличие полостей

структуры, отсутствие открытых пор и, как следствие, низкое водопоглощение [6–8]. Помимо этого зольные полые микросферы являются нетоксичным техногенным сырьем и могут использоваться при строительстве жилых и общественных зданий без каких-либо ограничений согласно ГОСТ 30108–94 «Материалы и изделия строительные». Применение данного перспективного техногенного сырья в промышленности строительных материалов позволит не только предотвратить негативное воздействие на окружающую среду путем уменьшения объемов золошлаковых отвалов, но и поспособствует развитию экологически безопасных энергоэффективных технологий.

Ранее уже проводились исследования зольных микросфер и была установлена возможность их использования для изготовления керамических изделий, однако нигде не были представлены конкретные составы шихты для изготовления теплоизоляционного кирпича [9, 10].

Целью настоящей работы является разработка составов керамического сырья и исследование свойств полученных лабораторных образцов с применением зольных микросфер.

Для проведения эксперимента использовались глинистое сырье Верхнего месторождения Томской области и зольные микросферы Беловской ГРЭС. В табл. 1 указан химический состав данных сырьевых материалов.

Таблица 1

Химический состав используемых сырьевых материалов

Наименование материала	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	TiO ₂	п.п.п.
Зольная микросфера ГРЭС г. Белово	62,30	23,40	4,00	4,21	1,71	1,34	1,30	1,74
Томская глина	65,84	14,28	5,20	3,33	2,45	2,67	0,63	5,60

Как видно из данных табл. 1, зольные микросферы относятся к низкокальциевым, кислым золам (содержание CaO менее 10 %). Помимо этого данные микросферы характеризуются высоким содержанием суммы оксидов Al₂O₃ и SiO₂ – 85,7 %, что говорит о возможности получения керамического кирпича высокой прочности [11].

Содержащиеся в глине оксиды кальция и магния находятся в качестве карбонатных соединений, которые, как и оксид железа, являются флюсующей составляющей сырья. Представленные соединения в сочетании с оксидом алюминия говорят о легкоплавкости глины и пригодности ее для изготовления изделий строительной керамики [12].

Экспериментальные исследования настоящей работы ставили своей целью разработать материал с необходимыми конструкционными и теплоизоляционными свойствами. Для этого в лабораторных условиях был осуществлен подбор рационального состава исходных компонентов смеси кирпича, а также ее влажности, режима формования, сушки и обжига.

Методом математического планирования было определено процентное содержание техногенного сырья – 20, 40, 50 и 80 %.

Формование образцов проводилось полусухим методом, формовочная влажность при этом составляла 10 %. Прессование сырья было проведено при давлении 15–25 МПа. Сушка лабораторных образцов проводилась в сушильном шкафу при температуре 80 °С. Температура обжига подбиралась в диапазоне от 800 до 1000 °С из условий обеспечения максимальной прочности и минимальной усадки керамического материала.

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

Исследование полученных лабораторных композиций проводилось путем изучения их физико-механических характеристик, таких как прочность при сжатии и изгибе, плотность, теплопроводность и водопоглощение. Все испытания были проведены в соответствии с ГОСТ 530–2012 «Кирпич и камень керамические». Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Режимы получения и физико-механические показатели образцов с использованием зольной микросферы

Состав	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности, МПа		Теплопроводность, Вт/м·°С	Водопоглощение, %
		при сжатии	при изгибе		
Глина 100 %	2200	29,61	4,3	0,507	14,3
Глина 80 % Зольная микросфера 20 %	1430	32,3	5,1	0,410	12,8
Глина 60 % Зольная микросфера 40 %	1352	34,9	6,4	0,309	11,5
Глина 50 % Зольная микросфера 50 %	1280	35,6	6,8	0,289	11,2
Глина 20 % Зольная микросфера 80 %	1100	38,1	7,3	0,189	10,3

Из представленных в табл. 2 результатов физико-механических характеристик следует, что оптимальным можно считать состав керамической шихты с содержанием зольных микросфер до 80 %. У образцов с данным количеством техногенного сырья наблюдается снижение средней плотности на 50 %, водопоглощения на 28 % и теплопроводности до 50 %, при этом увеличивается средняя прочность при сжатии на 22 % и при изгибе на 30 %.

В рамках исследования полученных лабораторных образцов был также проведен рентгенофазовый анализ (рис. 1).

Из дифрактограммы следует, что обожженные композиции представлены следующими кристаллическими фазами: кварцем ($d = 4,26$; $d = 1,82$ нм), геленитом ($d = 2,29$; $d = 3,06$ нм), альбитом ($d = 3,19$; $d = 3,68$ нм), кианитом ($d = 3,18$; $d = 2,70$ нм), анортито- ($d = 6,52$ нм) и муллитоподобными соединениями ($d = 1,27$; $d = 2,20$ нм). Наличие данных минералов в составе керамического сырья обеспечивает высокие прочностные свойства у образцов.

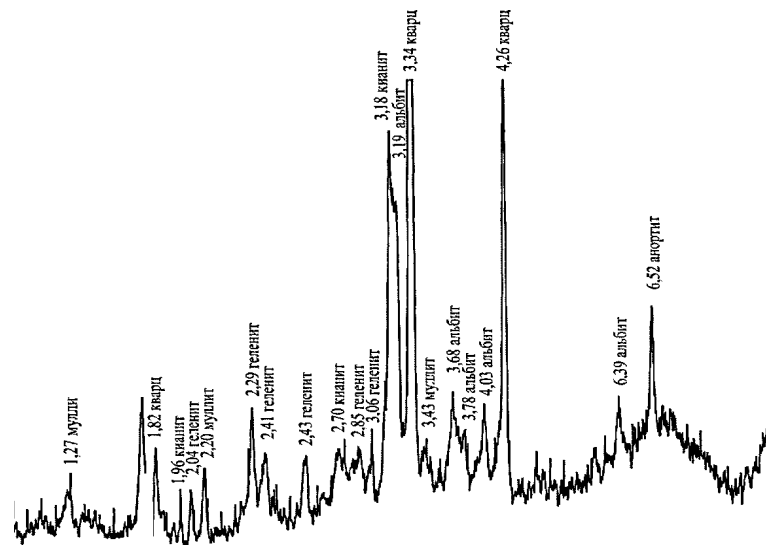


Рис. 1. Дифрактограмма полученных образцов с содержанием микросфер 80 %

Микроскопическое исследование керамических композиций (рис. 2) показало, что структура образцов в основном однородна, при этом наблюдаются поры, как замкнутые, так и сообщающиеся. Имеется незначительный разброс в их размерах.

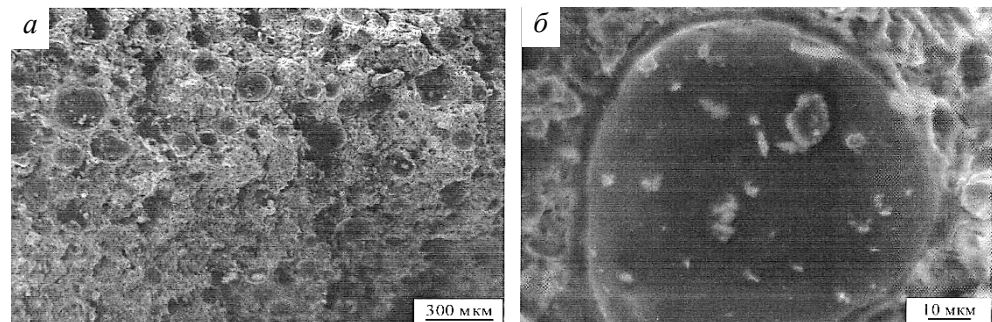


Рис. 2. Микрофотографии образцов из глины и зольных полых микросфер:
a – увеличение $\times 100$; *b* – увеличение $\times 2000$

Как видно из рис. 3, наряду со сферическими стекловидными частицами наблюдаются участки застывшего расплава.

Данный расплав согласно РФА образует муллитоподобные и анортитоподобные соединения, которые, в свою очередь, способствуют упрочнению алюмосиликатного каркаса материала. Также исследования показали, что кирпич с зольной микросферой имеет значительное количество закрытых и полужакрытых пор, труднодоступных и недоступных для воды. Этот фактор оказывает существенное влияние на повышение морозостойкости изделия, вызывая релаксацию напряжений, возникающих при замерзании воды в порах [13].

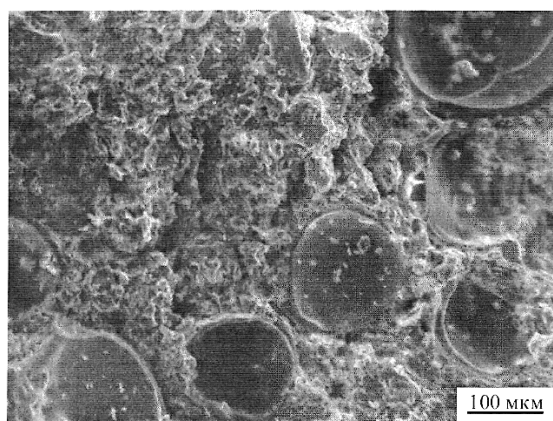


Рис. 3. Структура образцов после спекания при 1000 °С: глина 80 %, микросфера 20 %

В ходе проделанной работы было установлено, что благодаря своим уникальным свойствам зольные полые микросферы способны повысить качество производимых изделий. Как результат были получены лабораторные образцы марки М150–175 с пониженной средней плотностью (1100 кг/м^3), сравнительно низким коэффициентом теплопроводности ($0,189 \text{ Вт/м}\cdot\text{°С}$), низким водопоглощением (10,3 %) и высокой морозостойкостью при эксплуатации. Таким образом, полученные образцы керамических изделий по своим свойствам могут быть отнесены к конструкционно-теплоизоляционным материалам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ананьев А.И., Ананьев А.А.* Долговечность и энергоэффективность наружных стен из облегченной кирпичной кладки // АСADEMIA. Архитектура и строительство. 2010. № 3.
2. *Салахов А.М., Морозов В.П., Туктарова Г.Р.* Совершенствование технологии производства строительной керамики и расширение номенклатуры изделий // Стекло и керамика. 2005. № 3. С. 23.
3. *Столбоушкин А.Ю., Фомина О.А., Сыромясов В.А., Семин А.П.* Перспективные разработки технологии керамических стеновых материалов из низкокачественного сырья // Вестник Тувинского государственного университета. Технические и физико-математические науки. 2017. Вып. № 3 (34). С. 107–118.
4. *Дрожжин В.С.* Полые микросферы в золах уноса электростанций : сборник научных статей / под редакцией В.С. Дрожжина. Саров : ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2009. 125 с.
5. *Joopwon, Vae.* Fabrication of carbon microcapsules containing silicon nanoparticles – carbon nanotubes nanocomposite by sol-gel method for anode in lithium ion battery // Journal of Solid State Chemistry. 2011. V. 184 (7). P. 1749–1755.
6. *Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Пикулин И.В. и др.* Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах уноса тепловых электростанций // Химия твердого топлива. 2008. № 2. С. 53–66.
7. *Sundaram S.K., Fox Kevin, Ohji Tatsuki, Hoffman E.* Titanium-Dioxide-Coated Silica Microspheres for HighEfficiency Dye-Sensitized Solar Cell // Advances in Materials Science for Environmental and Nuclear Technology II. 2011. V. 227. P. 27–32.
8. *Todea M., Frentiu B., Turcu R.F.V., Simon S.* Structural properties of yttrium aluminosilicates microspheres // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2011. V. 72 (3). P. 164–168.
9. *Скрипникова Н.К., Юрьев И.Ю.* Строительные керамические изделия на основе микродисперсных золошлаковых соединений // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 4. С. 127–131.

10. *Гладких И.* Оценка качества техногенного сырья Кузбасса для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов // *Экология и промышленность России*. 2016. № 20 (7). С. 13–17.
11. *Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Рева И.Б., Павлова И.А.* Теплоизоляционные керамические материалы с нанопористой структурой, изготовленные с использованием золосодержащих отходов ТЭЦ // *Новые огнеупоры*. 2014; (12):6-1/1.
12. *Купряхин А.Н.* Получение теплоизоляционно-конструкционных материалов с добавлением техногенных отходов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2004. № 2. С. 20–22.
13. *Скрипникова Н.К., Литвинова В.А., Волокитин Г.Г., Луценко А.В., Волокитин О.Г., Семеновых М.А.* Обжиговые строительные материалы на основе алюмосиликатных отходов нефтедобывающей промышленности // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2017; (2):141-14.

REFERENCES

1. *Anan'ev A.I., Anan'ev A.A.* Dolgovechnost' i energoeffektivnost' naruzhnykh sten iz oblegchenoi kirpichnoi kladki [Durability and energy efficiency of lightweight masonry exterior walls]. *ACADEMIA. Arkhitektura i stroitel'stvo*. 2010. No. 3. (rus)
2. *Salakhov A.M., Morozov V.P., Tuktarov G.R.* Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva stroitel'noi keramiki i rasshirenie nomenklatury izdelii [Improvement of production technology of building ceramics and expanding the range of products]. *Steklo i keramika*. 2005. No. 3. P. 23. (rus)
3. *Stolboushkin, A.Yu., Fomin A.A., Sharomazov V.A., Semin A.P.* Perspektivnye razrabotki tekhnologii keramicheskikh stenovykh materialov iz nizkokachestvennogo syr'ya [Advanced production technology of ceramic wall materials using low-quality raw materials]. *Vestnik Tuvin'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie i fiziko-matematicheskie nauki*. 2017. V. No. 3 (34). Pp. 107–118. (rus)
4. *Drozhzhin B.C. (Ed.)* Polye mikrosfery v zolakh unosa elektrostantsii: sbornik nauchnykh statei [Hollow microspheres in ashes of ablation of plants]. Sarov, 2009. 125 S. (rus)
5. *Joonwon Bae.* Fabrication of carbon microcapsules containing silicon nanoparticles – carbon nanotubes nanocomposite by sol–gel method for anode in lithium ion battery. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. V. 184. No. 7. Pp. 1749–1755.
6. *Drozhzhin V.S., Kuvaev, M.D., Pikulin I.V., et al.* Protsessy obrazovaniya i osnovnye svoystva polykh alyumosilikatnykh mikrosfer v zolakh unosa teplovykh elektrostantsii [Formation and main properties of hollow aluminosilicate microspheres in fly ashes produced by thermal power plants]. *Khimiya tverdogo topliva*. 2008. No. 2. Pp. 53–66. (rus)
7. *Sundaram S.K., Fox Kevin, Ohji Tatsuki, Hoffman E.* Titanium-dioxide-coated silica microspheres for high-efficiency dye-sensitized solar cell. *Advances in Materials Science for Environmental and Nuclear Technology II*. 2011. V. 227. Pp. 27–32.
8. *Todea M. Frentiu B., Turcu R.F.V., Simon S.* Structural properties of yttrium aluminosilicates microspheres. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2011. V. 72. No. 3. Pp. 164–168.
9. *Skripnikova N.K., Yuriev E.Y.* Stroitel'nye keramicheskie izdeliya na osnove mikrodispersnykh zoloshlakovykh soedinenii [Ceramic building products based on fine ash compounds]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2011. No. 4. Pp. 127–131. (rus)
10. *Gladkikh I.* Otsenka kachestva tekhnogennogo syr'ya Kuzbassa dlya proizvodstva ogneupornykh i teploizolyatsionnykh materialov [Quality of Kuzbass technogenic raw materials for refractory and insulating material production]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2016. V. 20. No. 7. Pp. 13–17. (rus)
11. *Vakulova T.V., Habas T.A., Reva I.B., Pavlov I.A.* Teploizolyatsionnye keramicheskie materialy s nanoporistoi strukturoi, izgotovlennye s ispol'zovaniem zolosoderzhashchikh otkhodov TETs [Ash-containing ceramic insulating material production]. *Novye ogneupory*. 2014. V. 12. No. 6. (rus)
12. *Kupryakhin A.N.* Poluchenie teploizolyatsionno-konstruktsionnykh materialov s dobavleniem tekhnogennykh otkhodov [Insulating material production with addition of industrial wastes]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2004. No. 2. Pp. 20–22. (rus)
13. *Skripnikova N.K., Litvinova V.A., Volokitin G.G., Lutsenko A.V., Volokitin O.G., Semenovyykh M.A.* Obzhigovye stroitel'nye materialy na osnove alyumosilikatnykh otkhodov

neftedobyvayushchei promyshlennosti [Fired construction materials based on alumino-silicate wastes of oil-extracting industry]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. No. 2. Pp. 141–147. (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

Григоревская Дарья Константиновна, магистрант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, rebeccali@mail.ru

Семеновых Марк Андреевич, аспирант, 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, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

Dar'ya K. Grigorevskaya, Undergraduate, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, rebeccali@mail.ru

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