

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ



УДК 691.42:666.31

С.А. ШАХОВ, Н.Ю. НИКОЛАЕВ

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ ИЗ ЗОЛОГЛИНЯНОЙ ШИХТЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛЕМ СИЛИКАТНОГО СОСТАВА

В производство керамического кирпича вовлекается все больше вторичных источников сырья: низкосортных глин и техногенных отходов. Разработка технологических процессов, позволяющих получить конкурентоспособную по качеству продукцию на уровне мировых стандартов из такого сырья, приобретает особую актуальность. К перспективным вторичным источникам сырья для строительной керамики относятся золы от сжигания осадков бытовых сточных вод. С применением методов С-ДТА, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено влияние золя силикатного состава на формирование фазового состава зологлиняной керамики. Для керамического черепка, полученного обжигом золы осадка бытовых сточных вод с композиционной добавкой из суглинка и золя силикатного состава, характерна матричная микроструктура и увеличение доли пор большого размера.

Ключевые слова: суглинок, зола, фазовые превращения, керамика, анортит, микроструктура, пористость.

DOI 10.32683/0536-1052-2019-728-8-19-27

Современные темпы промышленного и гражданского строительства сопровождаются увеличением объемов производства строительных материалов и изделий различного назначения. Важное место на рынке строительных материалов занимает строительная керамика. Однако развитие отечественной керамики сдерживается отсутствием в РФ запасов высококачественных пластических глин. В производство керамического кирпича вовлекается все больше вторичных источников сырья: низкосортного глинистого сырья и техногенных отходов. Поэтому разработка технологических процессов, позволяющих получить конкурентоспособную по качеству продукцию на уровне мировых стандартов из такого сырья, приобретает особую актуальность.

К числу перспективных вторичных источников сырья для строительной керамики принадлежат золы от сжигания осадков сточных вод. Зола от сжигания сточных вод относится к сложным полиминеральным системам

с низкосимметричными кристаллическими модификациями [1]. Свойства таких зол и возможность их использования в композиции с глинистым сырьем строительной индустрии изучались в ряде работ [2–4], но широкого применения результаты этих исследований не получили, так как изделия, изготовленные с применением зол, не всегда имеют необходимые прочностные характеристики. Это обусловлено химическим составом зол, который оказывает влияние на формирование фазового состава керамического черепка.

Согласно современным представлениям формированием фазового состава и структурой керамики можно управлять за счет корректировки состава керамической массы с помощью специальных добавок. В последние годы появились работы по модифицированию алюмосиликатов с помощью добавок наноразмерных частиц [5, 6]. Применительно к слоистым структурам глинистых минералов, слагающихся из параллельных слоев кремнекислородных тетраэдров и катион-кислородных октаэдров, наиболее подходящими модификаторами, по мнению авторов [7], являются наноразмерные оксиды кремния и алюминия, которые реализуются в гидрозолях оксидов этих элементов. Ранее [8] было показано, что фильтрат осадка водоочистки, полученный после скорых фильтров в МУП «Горводоканал» Новосибирска, представляет золь силикатного состава с размером частиц наномасштабного уровня.

Цель работы заключалась в оценке влияния содержащегося в фильтрате осадка водоочистки золя силикатного состава на фазовый состав и формирование структуры зологлиняной керамики. В качестве объекта исследования в работе использовали шихту из суглинка Камышевского месторождения Новосибирской области и золя от сжигания сточных вод. Осадок сточных вод был получен с городской станции очистки сточных вод Новосибирска (карты № 39). Сжигание осадков проводили в течение часа в лабораторной печи СНОЛ при температуре 850 °С. В качестве модифицирующей добавки в работе использовали фильтрат осадка водоочистки, полученный из осадка промывных вод насосно-фильтровальной станции № 5 МУП «Горводоканал».

Влияние содержащегося в фильтрате осадка водоочистки золя силикатного состава на фазовый состав зологлиняной керамики изучали на образцах диаметром 20 мм и высотой 20 мм, которые готовили из шихты разного состава (табл. 1).

Навески из шихты с разным количеством добавок затворяли водой, полученную массу тщательно перемешивали в течение 10 мин, проминали, помещали в эксикатор на сутки для равномерного распределения влаги по всему объему. Из навесок массой  $20 \pm 2$  г с при давлении 1,5 МПа формовали

Таблица 1. Составы керамических шихт, %

Состав, №	Зола ОБСВ	Суглинок	Фильтрат осадка водоочистки (сверх 100 %)
1	50	50	0
2	50	50	0,05
3	50	50	0,1
4	50	50	0,25

образцы, которые высушивали на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Далее образцы сушили и обжигали на воздухе при температуре 1100 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Охлаждение осуществлялось по свободному режиму (совместно с печью).

С целью выявления особенностей фазообразования керамического черепка выполняли синхронный термический анализ (СТА). Термогравиметрические кривые получены с помощью микротермовесов TG 209 F1. Массы образцов были в пределах 30 мг, поэтому использован стандартный корундовый держатель образца. Скорость нагрева 10 град./мин, скорость потока аргона 40 см<sup>3</sup>/мин, скорость потока кислорода 10 см<sup>3</sup>/мин. Использован метод С-DТА. Для определения фазового состава керамических образцов применялся рентгенофазовый анализ (РФА), который выполнялся на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Cu-K<sub>α</sub>-излучения. Для идентификации полученных дифрактограмм использовалась база данных PDF2 с оболочкой Search-Match.

Изучение формы и размеры отдельных кристаллов, частиц, зерен в структуре материала, распределение кристаллических фаз и пор проводили методом оптической электронной микроскопии на микроскопе Hitachi ТМ-3000 с энергодисперсионным анализатором, позволяющим получать количественное соотношение химических элементов, из которых состоит исследуемый объект.

Результаты ДТА, представленные на рис. 1, свидетельствуют, что при нагревании керамической массы на этапе перехода от конденсационной к кристаллизационной структуре наблюдается ряд эндотермических и экзотермических эффектов.

Эндоэффект в интервале температур 50–150 °С обусловлен потерей сорбированной и межслойной воды глинистыми минералами. При этом происходит существенная потеря массы (4,5 %). При дальнейшем нагреве материала масса снижается со значительно меньшей скоростью. На участке 300–500 °С поглощение тепла вызвано выделением химически связанной воды глинистым веществом. Фазовые превращения, связанные с дегидрата-

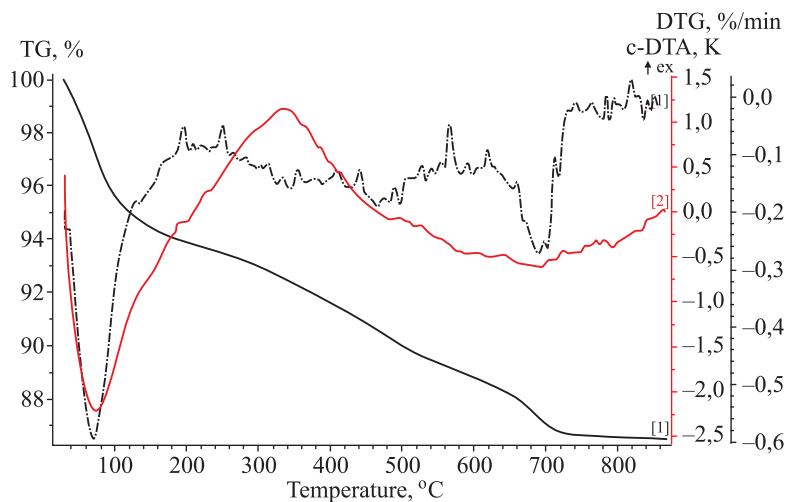


Рис. 1. Термограмма образца (состав 4)

цией каолинита и образованием метакаолинита, начинаются при 550 °С. Каолинит первоначально обезвоживается, превращаясь в метакаолинит, а затем при 750–900 °С распадается на оксиды [9]. На этом же участке происходит и полиморфное превращение кварца:  $\beta$ -кварц переходит в  $\alpha$ -кварц без потери массы.

Эндоэффект при 700 °С связан с разрушением решетки монтмориллонита. На этом же участке начинается диссоциация карбонатных включений, содержащихся в глинистом сырье, с выделением углекислого газа и потерей массы. Согласно данным работы [10], разложение карбоната кальция в зависимости от условий проявляется в интервале температур 770–1010 °С.

Экзотермические эффекты на кривой нагревания обусловлены образованием новых кристаллических фаз. Общая потеря массы для исследованной пробы составила 10,8 %. Малоинтенсивные экзотермические эффекты при 340 и 830 °С можно идентифицировать с магнетитом. При 340 °С происходит окисление магнетита с образованием тонкой пленки гематита вокруг ядра неизмененного магнетита. При 830 °С окисляется оставшийся магнетит до  $Fe_2O_3$ . С увеличением времени спекания оксиды железа и железистых соединений начинают плавиться, растворяясь в стеклофазе. Цвет образцов приобретает желтовато-красный оттенок, косвенно свидетельствуя о появлении микрорасплава.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2) у всех образцов после обжига при температуре 1100 °С основной идентифицируемой фазой является анортит (3,10; 4,05 А0). Вместе с тем у суглинка на рентгенограмме различимы рефлексы, относящиеся к кварцу (3,35 А0) и гематиту (2,7 А0). Отсутствие в образцах свободного оксида кальция (СаО) свидетельствует о полном

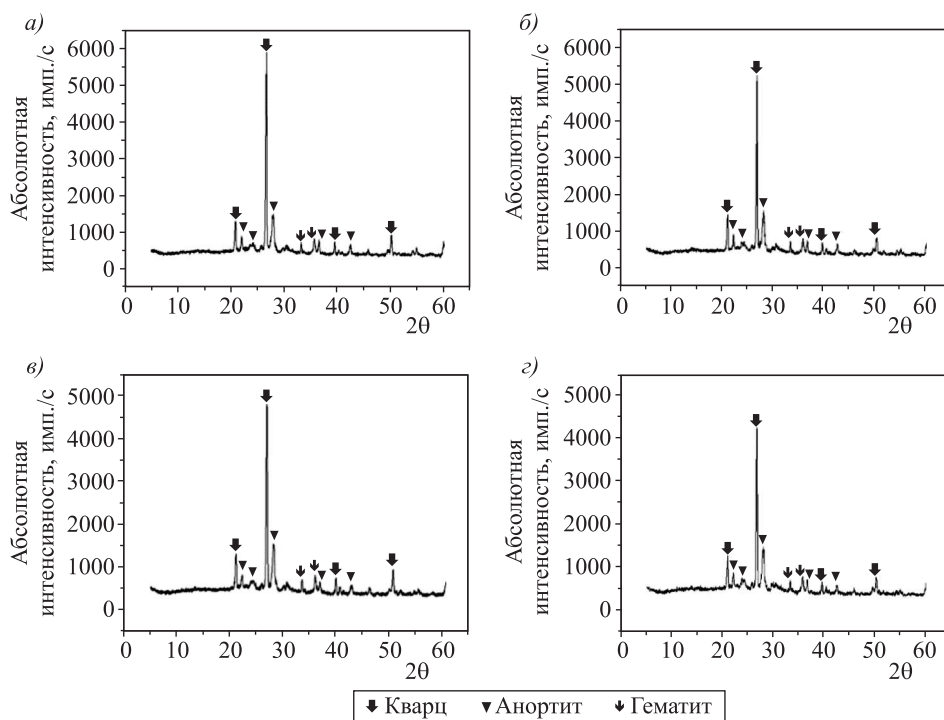
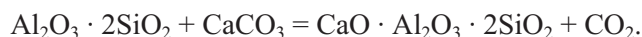


Рис. 2. Рентгенограммы керамических образцов состава 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

вовлечении дисперсной карбонатной добавки в физико-химические реакции в процессе обжига.

Вступление образующегося в золе из оксихлорида алюминия аморфного  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердофазную реакцию с силикатом кальция приводит к образованию анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Образование анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  активируется экзотермическими процессами окисления железа  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Еще один возможный механизм образования анортита может быть связан с участием аморфного кремнезема и оксида кальция. Согласно исследованиям, проведенным авторами работы [11], дегидратация каолинита и диссоциация  $\text{CaCO}_3$  способствуют кристаллизации анортита в глине. Процесс протекает в соответствии с реакцией:



Результаты количественного расчета фазового состава, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что добавка к золе суглинка и фильтрата осадка водоочистки способствует увеличению содержания анортита, т.е. кристаллической фазы, обеспечивающей повышение прочности керамического черепка.

Изменение фазового состава керамики при добавлении к золе фильтрата осадка водоочистки сопровождается изменением микроструктуры черепка, что подтверждают результаты исследований поверхностного рельефа и распределения основных силикатообразующих химических элементов в керамических массах, приведенные на рис. 3. Микроструктура всех образцов характеризуется относительно равномерным распределением пор и кристаллических соединений в виде кварца. В то же время микроструктура керамического черепка с добавкой фильтрата осадка все же заметно отличается по морфологии и взаиморасположению кристаллических и аморфных фаз. При этом следует отметить две особенности.

Первая особенность микроструктуры керамики из золы с композиционной добавкой – матричная структура черепка модифицированной керамики. Для модифицированной керамики характерен пространственный каркас черепка, представляющий собой своеобразную матрицу, объединяющую крупные зерна. Пространственно-организованная матричная структура черепка имеет ярко выраженные отличия фазового состава заполнителя и связующего, что подтверждают представленные на рис. 3, *г, е* данные электронной микроскопии: матрица композиционного материала, выполняющая функцию «связующего», формируется из глинистых частиц, а «заполнитель» – из зерен кварца, содержащихся в золе и суглинке. Важно отметить, что матрица наряду с аморфной включает и кристаллическую фазу, представленную преимущественно анортитом. Кристаллы последнего армируют матричную структуру керамического черепка, что обеспечивает более высокую прочность и морозостойкость обожженных изделий.

Таблица 2. Фазовый состав керамических образцов, %

Образец	Анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Кварц $\text{SiO}_2$	Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$
1	64	34	2
2	67	31	2
3	69	29	2
4	68	29	3

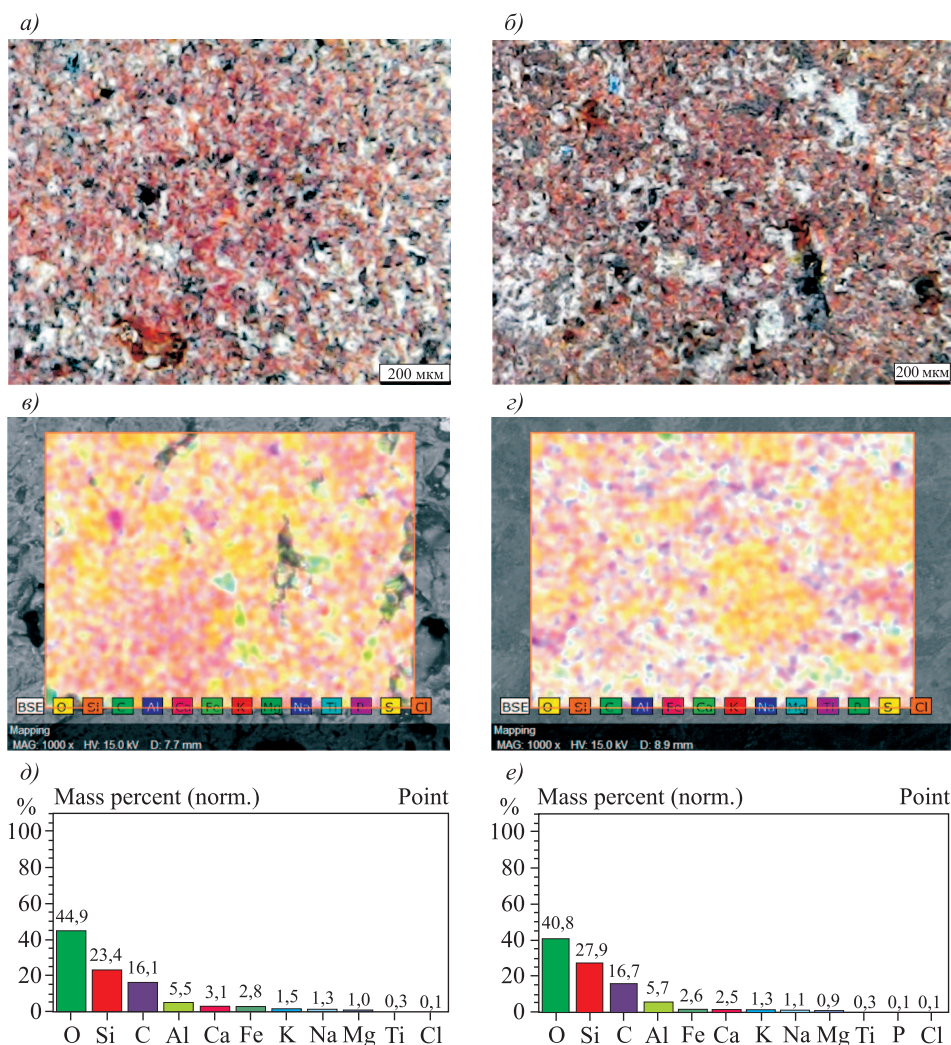


Рис. 3. Микроструктура и элементный состав керамических образцов состава 1 (а, в, г) и состава 3 (б, з, е)

Вторая особенность микроструктуры модифицированной керамики с добавками заключается в характере ее поровой структуры. Сравнительный анализ пористо-капиллярной структуры образцов методом ртутной порометрии свидетельствует о различии в структуре пористости у керамики с добавками и без таковых. Согласно интегральным кривым, характеризующим распределение пор по размерам (рис. 4), кривая 2 образца, содержащего добавки суглинка и фильтра, в области крупных пор расположена выше кривой 1, полученной для материала из золы ОБСВ без добавок.

Таким образом, введение в состав шихты комплексной добавки приводит к уменьшению площади пор и повышению их объема, что возможно лишь при увеличении доли пор большого размера.

**Закключение.** Анализ результатов дериватографического, рентгенофазового и микроструктурных исследований позволяет заключить, что формирование фазового состава зологлиняной керамики, модифицированной содержащимся в фильтрате осадка водоочистки золом силикатного состава,

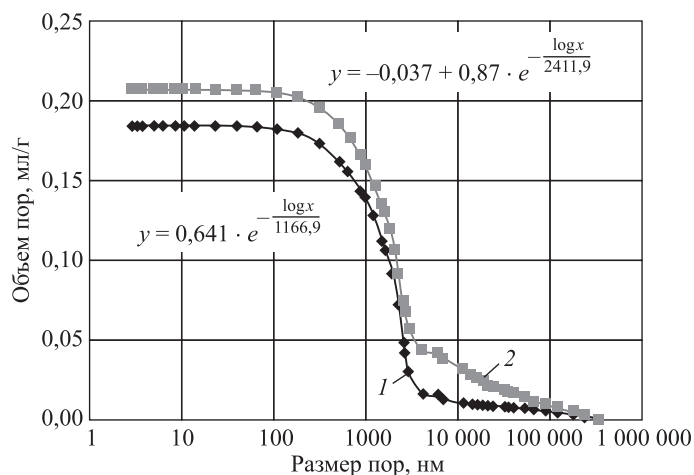


Рис. 4. Интегральная кривая распределения пор по размерам  
1 – состав 1; 2 – состав 3

определяется, во-первых, появлением метакаолинита, образующегося при разложении гидратированных глинистых минералов, во-вторых, разложением кальцита, возникновением легкоплавких эвтектик, способствующих формированию расплава и интенсификации спекания, в-третьих, диффузией ионов кальция в структуру метакаолинита, в-четвертых, кристаллизацией анортита из расплава обогащенного оксидами алюминия кальция и кремния.

Микроструктура керамического черепка с композиционной добавкой из суглинка и фильтрата осадка отличается по морфологии и взаиморасположению кристаллических и аморфных фаз. Особенностью микроструктуры керамики из золы с добавкой фильтрата водоочистки являются матричная структура черепка модифицированной керамики и увеличение доли пор большого размера.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Симонов А.Д., Языков Н.А., Трачук А.В., Яковлев В.А. Сжигание осадков сточных вод коммунального хозяйства в псевдоожиженном слое катализатора // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6. С. 61–66.
2. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. М.: Стройиздат, 1988. 256 с.
3. Хакимов Ф.И., Керженцев А.С., Севостьянов С.М. Рекомендации по утилизации илов городских очистных сооружений. М.: Госкомэкологии России, 1999. 54 с.
4. Шахов С.А., Ключникова Н.С., Кожемяченко А.С. Состав и технологические свойства осадков водоотведения и зол, образующихся при их сжигании // Изв. вузов. Строительство. 2014. № 11. С. 103–113.
5. Женжурист И.А., Зарипова В.М., Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г. Особенности структурообразования керамических масс пылеватых суглинков, модифицированных нано- и высокодисперсными алюмосиликатными добавками // Изв. Казан. гос. архитектурно-строит. ун-та. 2010. № 1. С. 281–286.
6. Шахов С.А., Рудая Т.Л. Структурно-механические свойства керамики из суглинка с добавлением осадка водоочистки // Изв. ТПУ. 2014. Т. 325, № 3. С. 98–105.

7. Жен журист И.А., Зарипова В.М., Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г. Влияние нанодисперсных частиц гидрозолей оксидов кремния и алюминия на структурообразование глинистых минералов в водной среде // *Стекло и керамика*. 2010. № 7. С. 28–32.
8. Шахов С.А., Николаев Н.Ю., Рудая Т.Л. Потенциал осадка промывных вод как сырьевого компонента строительной керамики // *Вестн. Сиб. гос. ун-та путей сообщения*. 2018. № 1. С. 61–67.
9. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальников Е.В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // *Вестник ОГУ*. 2010. № 6. С. 113–118.
10. Бурученко А.Е., Харук Г.Н., Мушарапова С.И., Сергеев А.А. Влияние карбоната кальция на формирование фазового состава керамики на основе легкоплавких и тугоплавких глин при обжиге // *Изв. вузов. Строительство*. 2018. № 2. С. 21–28.
11. Левицкий И.А., Климов Ю.А. Структурообразование плотносспекшейся керамики бытового назначения // *Стекло и керамика*. 2005. № 6. С. 32–36.

**Шахов Сергей Александрович**, д-р техн. наук, проф.

Сибирский государственный университет путей сообщения, г. Новосибирск

**Николаев Никита Юрьевич**, асп.

Сибирский государственный университет путей сообщения, г. Новосибирск

Получено 22.07.2019

**Shkhov Sergey Aleksandrovich**, DSc, Professor

Siberian Transport University, Novosibirsk, Russia

**Nikolaev Nikita Yur'evich**, Post-graduate Student

Siberian Transport University, Novosibirsk, Russia

## **PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE FORMATION FEATURES OF SEWAGE SLUDGE ASH CERAMICS MODIFIED BY SILICATE HYDROSOL**

More and more secondary sources of raw materials are involved in the ceramic bricks production. With this in mind, the development of technological processes that allow obtaining building ceramics products competitive in quality at the level of world standards from secondary raw materials is of particular relevance. Among the promising secondary sources of raw materials for building ceramics production are sewage sludge ashes.

Using the methods of C-DTA, X-ray phase analysis and electron microscopy, the effect of silicate sol on the sewage sludge ash ceramics phase composition was established. It was found that ceramic obtained by sintering sewage sludge ash with additives of loam and a silicate sol, is characterized by a matrix microstructure and significant share of large pores.

**Key words:** loam, sewage sludge ash, phase transformations, building ceramics, anorthite, microstructure, porosity.

### **REFERENCES**

1. Simonov A.D., Yazykov N.A., Trachuk A.V., Yakovlev V.A. Szhiganie osadkov stochnykh vod kommunal'nogo khozyaystva v psevdoozhizhennom sloe katalizatora [Burning municipal wastewater sludge in a fluidized bed catalyst]. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative Energy and Ecology]. 2010. No. 6. Pp. 61–66. (in Russian)



2. Turovskiy I.S. Obrabotka osadkov stochnykh vod [Sewage sludge treatment]. Moscow, Stroyizdat, 1988. 256 p. (in Russian)
3. Hakimov F.I., Kerzhentsev A.S., Sevost'yanov S.M. Rekomendatsii po utilizatsii ilov gorodskikh ochistnykh sooruzheniy [Recommendations for the disposal of urban treatment facilities sludge]. Moscow, 1999. 54 p. (in Russian)
4. Shahov S.A., Klyuchnikova N.S., Kozhemyachenko A.S. Sostav i tekhnologicheskie svoystva osadkov vodootvedeniya i zol, obrazuyushchikhsya pri ikh szhiganii [The composition and technological properties of sewage sludge and ashes from sewage sludge combustion]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2014. No. 11. Pp. 103–113. (in Russian)
5. Zhenzhurist I.A., Zaripova V.M., Mubarakshina L.F., Hozin V.G. Osobennosti strukturoobrazovaniya keramicheskikh mass pylevatykh suglinkov, modifitsirovannykh nano- i vysokodispersnymi alyumosilikatnymi dobavkami [Structure formation features of ceramic masses based on dusty loams modified with nano- and highly dispersed aluminosilicate additives]. Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta [News of Kazan State University of Architecture and Civil Engineering]. 2010. No. 1. Pp. 281–286. (in Russian)
6. Shahov S.A., Rudaya T.L. Strukturno-mekhanicheskie svoystva keramiki iz suglinka s dobavleniem osadka vodoochistki [Structural and mechanical properties of loam ceramics with the addition of sewage sludge]. Izvestiya TPU [TPU News]. 2014. Vol. 325, No. 3. Pp. 98–105. (in Russian)
7. Zhenzhurist I.A., Zaripova V.M., Mubarakshina L.F., Hozin V.G. Vliyanie nanodispersnykh chastits gidrozoley oksidov kremniya i alyuminiya na strukturoobrazovanie glinistykh mineralov v vodnoy srede [The effect of nanosized particles of silicon and aluminum oxides hydrosols on the structure formation of clay minerals in an aqueous medium]. Steklo i keramika [Glass and Ceramics]. 2010. No. 7. Pp. 28–32. (in Russian)
8. Shahov S.A., Nikolaev N.Yu., Rudaya T.L. Potentsial osadka promyvnykh vod kak syr'evogo komponenta stroitel'noy keramiki [Potential of drinking water treatment sludge as a raw material component of building ceramics]. Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo universiteta putey soobshcheniya [Siberian Transport University Bulletin]. 2018. No. 1. Pp. 61–67. (in Russian)
9. Kanygina O.N., Chetverikova A.G., Lazarev D.A., Sal'nikov E.V. Vysokotemperaturnye fazovye prevrashcheniya v zhelezosoderzhashchikh glinakh Orenburzh'ya [High-temperature phase transformations in iron-bearing clays of the Orenburg region]. Vestnik OGU [Bulletin of OSU]. 2010. No. 6. Pp.113–118. (in Russian)
10. Buruchenko A.E., Haruk G.N., Musharapova S.I., Sergeev A.A. Vliyanie karbonata kal'tsiya na formirovanie fazovogo sostava keramiki na osnove legkoplavkikh i tugoplavkikh glin pri obzhige [The influence of calcium carbonate on the structure formation of the ceramics during firing]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2018. No. 2. Pp. 21–28. (in Russian)
11. Levitskiy I.A., Klimov Yu.A. Strukturnoobrazovanie plotnospeksheysya keramiki bytovogo naznacheniya [Structuring of densely sintered ceramic for domestic use]. Steklo i keramika [Glass and Ceramics]. 2005. No. 6. Pp. 32–36. (in Russian)