



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ

ИНЖЕНЕРНО ПЕДАГОГИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ-СЛИВЕН

Катедра „Механика, машиностроене и топлотехника“

маг. инж. Николай Ангелов Енев

“ ПРИЛОЖНИ АСПЕКТИ НА ПЕПЕЛ ОТ ТЕЦ“

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен
"ДОКТОР"

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.1 Машинно инженерство

Научна специалност: Материалознание и технология на машиностроителните
материали.

Научни ръководители: проф. д-р инж. Милко Йорданов
доц. д-р инж. Снежана Корудерлиева

СЛИВЕН, 2021 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „Механика, машиностроене и топлотехника“ към Инженерно-педагогически факултет – Сливен на ТУ-София на редовно заседание, проведено на 26.04.2021 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 17.09.2021г. от 14:00 часа в зала 1207 на Инженерно-педагогически факултет–Сливен на ТУ-София, гр.Сливен, бул. "Бургаско шосе" №59 на открито заседание на Научното жури, определено със заповед № ОЖ-5.1-30/25.05.2021г. на Ректора на ТУ-София в състав:

1. Проф. д-р инж. Милко Йорданов – председател
2. Доц. д-р инж. Венцислав Димитров – научен секретар
3. Доц. д-р инж. Цветан Димитров
4. Доц. д-р инж. Пламен Петров
5. Доц. д-р Цанко Узунов

Рецензенти:

1. Доц. д-р инж. Цветан Димитров
2. Доц. д-р инж. Венцислав Димитров

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Инженерно-педагогически факултет–Сливен на ТУ-София, кабинет №200.

Дисертантът е задочен докторант към катедра „Механика, машиностроене и топлотехника“ на Инженерно–педагогически факултет – Сливен. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора.

Автор: **Николай Ангелов Енев**

Заглавие: **“ПРИЛОЖНИ АСПЕКТИ НА ПЕПЕЛ ОТ ТЕЦ“.**

Тираж: 30 броя

Отпечатано в Издателство „ОБНОВА“ - гр. Сливен

БЛАГОДАРНОСТИ:

На научните ми ръководители, за помощта, ценни съвети и увереността.

На преподавателите от катедра ММТ при ИПФ-Сливен, с които се срещнах във връзка с обучението ми през годините, за подкрепата - достоен светъл пример за мен.

На семейството и синът ми, който искрено ме забавлява с любознателността си.

На истинските ми приятели, които ми даваха идеи, окуражаваха ме да започна и активната помощ да доведе до успешен край научната разработка.

На Директор “Експлоатация“ на ТЕЦ AES Гълъбово за конструктивните напътствия.

БЛАГОДАРЯ ОТ ВСЕ СЪРЦЕ – ВЯРВАМ, ЗАЩОТО ВИ ИМА!

„В природата нищо не се губи, само се видоизменя., - Мишел дьо Монтен. 16 век.

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД ¹

Актуалност на проблема.

Използваните методи за съхраняване на пепелните купове, генерирани от изгаряне на фосилни източници в ТЕЦ се актуализират и световните екологични нормативи определят нови граници на негативното влияние от замърсяването на почвите, водите и въздуха. Безразборното изхвърляне на отпадъци е достигнало критичен праг и законодателствата налагат все по сериозни санкции на замърсителите.

Изграждането на специализирани депа за съхранение на твърдите промишлени отпадъци от производство на електроенергия е възможно, но е свързано с влагане на значителни инвестиции, които са непосилни за повечето енергопроизводители и държавни бюджети. В Източна Европа, в българския енергиен комплекс Марица Изток съществува само едно депо, което е в съответствие с Европейските екологичните нормативи и то се оперира заедно със собствен ТЕЦ от AES (www.aes.bg).

Актуалността на разработката се определя от това, че пепелта от електрофилтрите на ТЕЦ (пепел от ТЕЦ) от отпадък се включва в суровинния ресурс за производство на авангардни керамични материали в приложения с икономическа значимост. Чрез подхода за оползотворяване на отпадната пепел от ТЕЦ, се елиминира екологичната опасност, а възгледите централи ще могат да предлагат допълнителен принос в енергийната независимост за развитието на кръговата икономика, максимално ефективно използване на природните ресурси, намаляване на вредно действащите фактори и по-пълно задоволяване потребностите на населението.

Дисертационният труд е свързан с разработването на рецептурни състави с вариращо участие на пепел от ТЕЦ за производство на керамични материали (тухли и плочки, огнеупори с алуминиева шлака и гранули), установяване на качествените им показатели и възможността за масово приложение на отпадната пепел от ТЕЦ в практиката. Изчислената рентабилност на получените образци доказва перспективността на изследванията и е отправна точка за ROI² анализ и др.

Научна новост.

Изследвани са образци с участие на отпадна пепел от ТЕЦ: Керамични изделия – Тухли и плочки, Огнеупори, Гранули. Установени са (за всяко експериментално направление): състав, свойства, основни показатели, свързани с качеството на получените образци; Установени са корелации, регресионни уравнения, разработени са графични регресионни модели. Изчислена е рентабилност в индустриален мащаб, детерминираща приложните аспекти на продукти с участие на пепел от ТЕЦ.

Доказано е положителното влияние на пепелта в рецептурните състави върху физикохимичните показатели на синтезираните образци – Привидна (обемна) плътност ($\rho_{пр}$), Водопоглъщаемост (ВП, %) и Привидна порестост (Ппр, %).

Доказано е, че с увеличаване на съдържанието на пепел от ТЕЦ в съставите, се подобряват качествените показатели на получените продукти: якост на натиск от 2,8 до 5,3 пъти; якост на огъване от 1,6 до 3,1 пъти; мразоустойчивост от 1,67 до 2,27

¹ Пепел от електрофилтри на ТЕЦ; ²ROI анализ-return of investment– възвращаемост на инвестиции.

пъти над приложимите стандарти за тези продукти; - при огнеупори с алуминиева шлака и пепел - якост на огъване 1,8 пъти над стандартите.

Доказано е, че при производство на гранули от пепел 100%, прибавката на (Лаксин 1% + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 3%) повишава якостта на натиск 454,5%, а добива на гранули - 129,8%. Доказана е по-високата рентабилност от включването на пепелта в произвежданите продукти: при тухли с пепел 60% е 80,18%, а с пепел 100% е 135,3%, при температура на спичане 900°C; при алуминиева шлака + пепел 50% е 72,5% при 1200°C; при гранули от пепел 100% с прибавка на (Лаксин 1% + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 1%), рентабилността варира в граници между 38,67% до 28% в зависимост от вида гранулат - стандартен или високоякостен. Установените нива на рентабилност в производствените предприятия варира между 7 и 18%, в търговията е в порядъка на 30% по данни на сп. Икономика [197].

Приложни аспекти:

Установените качествени показатели: Привидна (обемна) плътност ($\rho_{\text{пр}}$), Водопогълщаемост (ВП,%), Привидна (открита) порестост (Ппр,%), Якост на огъване и натиск, Киселиноустойчивост, Алкалоустойчивост и Термична устойчивост на получените керамични образци с отпадна пепел от ТЕЦ, отговарят на изискванията на ASTM, ISO, EN, БДС [2, 3, 4, 5, 182, 188]. Установените най-подходящи нива на участие на отпадна пепел от ТЕЦ в рецептурни смеси с глина за производство на тухли, с алуминиева шлака за огнеупорни материали и гранули, и установената положителна рентабилност, определят практическото приложение на рецептурите и перспективите за превръщане на пепелта от ТЕЦ от отпадък - в суровина за производство на полезни продукти.

Апробация

Дисертационният труд е представен изцяло пред катедра ММТ на ИПФ-Сливен. Съществени части от него са апробирани и на:

- Национална конференция с международно участие „Сливен' 2018“,
- Национална конференция с международно участие „Сливен' 2019“,

Публикации

Основни постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в 5 броя научни публикации, от които 2 бр. самостоятелни, публикувани в:

- Journal of Environmental Protection and Ecology;
- Annual of Assen Zlatarov university, Burgas. Bulgaria- 2 броя;
- Journal Announcements of Union of Scientists- Sliven;
- Списание Известия на съюза на учените-Сливен.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от 175 страници, като включва увод, 6 глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и на използвана литература. Цитирани са общо 222 литературни източници, като 112 са на латиница и 42 на кирилица, а останалите 68 са интернет адреси. Дисертацията включва общо 46 фигури и 67 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата, съответстват на тези в дисертационния труд.

II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

В литературния обзор е направен подробен анализ и са установени основните проблеми, свързани с отпадната пепел от ТЕЦ. Анализирани са състоянието на производството на пепел от ТЕЦ, в национален и световен план, дефинирани са съществуващи проблеми и перспективи. Анализирани са съставът и показателите на пепелта от ТЕЦ като изходна суровина за производство на различни продукти. Разгледани са възможности за използване на пепелта от ТЕЦ за производство на полезни продукти в страната и чужбина. Анализирани са възможностите за приложение в различни направления: строителството, земеделието, индустрията (производство на метали, геополимери, стъкло-керамика, химически производства и др.). Изследвани са и достиженията в научната област при установяването на рентабилността и икономическата ефективност на използваните пепели от ТЕЦ за производство на различни продукти и перспективите за приложението им.

Изводи от литературния обзор. От прегледаната литература и извършеният литературен обзор по темата, могат да бъдат направени следните основни изводи: **На настоящия етап в България и чужбина са проучвани и изследвани:**

1) В световен мащаб са изпитвани определени състави с участието на пепел от ТЕЦ в строителството, индустрията и др., като провежданите изследвания за влагане в строителни материали касаят достигането на изделие в долната граница на допустимост за определените конструктивни изделия. 2) В България и Русия (в т.ч. и страните от бившия СССР) до 1989г. са установявани техническите показатели на някои продукти с пепел от ТЕЦ, получени при специфичните условия и състав на въглицата от различни локации. 3) В България след 1989г. повечето от изследванията са относно приложенията на пепел от ТЕЦ в тясно специализирани направления като филтърни елементи, възможности за миксиране с опасни отпадъци и т.н. по конкретно задание. 4) В САЩ е стандартизирано участието на пепел от ТЕЦ като строителен компонент за производство на бетони. 5) В Европейския съюз е създадена неправителствена организация на операторите на ТЕЦ, която популяризира и насърчава използването на пепелни продукти. 6) В България, държавата чрез БДС е изготвила проект за актуализация на стандарт в областта на огнеупорните силикатни материали от 1983г.

Не са достатъчно проучени и изследвани: 1) Физикохимичните и технически показатели на рецептурни състави с вариращо участие на пепел от ТЕЦ за производство на термоустойчиви тухли с подобрени топлоизолационни показатели, както и за други конструктивни елементи. 2) Влиянието на вариращия състав на пепел от ТЕЦ при производството на огнеупорни материали с шлаки върху качествата и устойчивостта на продуктите. 3) Влиянието на пепелта от ТЕЦ и прибавянето на добавъчни химически съединения към основните компоненти при производството на пепелни гранули за повишаване на качеството и добива на гранули. 4) Регресионните зависимости и графични регресионни модели с индекси за влияние на изменението на съдържанието на пепелта от ТЕЦ върху показателите и възможността за оптимизиране на шихтите за производство на продукти с предварително зададени показатели. 5) Икономическите проблеми, свързани с рентабилността на производството на продуктите с вариращо участие на пепел от ТЕЦ, детерминиращи практическото им приложение.

ГЛАВА II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Ц Е Л:

Основна цел на дисертационния труд е изследване на възможностите за използване на отпадна пепел от ТЕЦ като суровина при производството на промишлени керамични продукти с разнообразно приложение, определяне на основни свойства на получените продукти и на рентабилността от използване на пепелта в тези продукти.

За постигане на поставената цел трябва да бъдат решени следните основни

З А Д А Ч И:

1. Изследване възможността за използване на пепел от ТЕЦ в производството на строително-керамични изделия с различно участие на изходните суровини: глина, пясък и въглища.

2. Изследване възможността за използване на отпадна алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ като суровини за производство на огнеупорни продукти.

3. Изследване на възможностите за получаване на гранули от пепел от ТЕЦ и изследване влиянието на различни добавки.

4. Изследване на химичния, минералния и гранулометричния състав на изходните суровини и смеси за синтез на керамични материали с участие на пепел от ТЕЦ в рецептурни състави с глина, пясък, въглища, алуминиева шлака и различни добавки в различни комбинации.

5. Определяне на рецептурния състав на посочените вариации от образци и дефиниране на условия за формуване и спичане на образците с участие на пепел от ТЕЦ.

6. Определяне на физикохимичните показатели на получените спечени образци и извършване на сравнителна оценка на показателите на получените продукти с изискванията на стандартите за такива продукти.

7. Установяване на корелационни зависимости между дяловото участие на пепел от ТЕЦ с физикохимичните показатели на получените керамични продукти и разработване на регресионни уравнения и графични модели.

8. Определяне на рентабилност и икономическа значимост според дяловото участие на пепелта от ТЕЦ в получените керамични продукти.

ГЛАВА III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

3.1.Хипотеза. Базирайки се на химичния, минералния състав и физикохимичните показатели на пепелите от ТЕЦ, е възможно те да се използват като суровина в различни състави за производство на продукти, намиращи приложение в различни направления - строителство, инфраструктура, индустрия, земеделие, екология, енергетика и др. Това ще позволи промишлено приложение на пепелите и превръщането им от отпадъци, в суровини за производство на полезни продукти.

3.2. Експериментални постановки, подготовка на рецептурни смеси и провеждане на експериментите.

Проведени са експерименти в три изследователски направления, включващи вариращо участие на изходни материали във всяка от рецептурните шихти.

3.2.1. Експериментални постановки на образци тухли от пепел от ТЕЦ, глина, пясък и въглища, в различни комбинации.

Брой варианти на Експеримента: 16 (4 типа рецептурни смеси при 4 температурни нива на спичане). Всяка от керамичните шихти е стандартизирана според изискванията за химичен състав по БДС. Температури на спичане: (900; 950; 1000; 1050)°C, и изотермична задръжка от 3h при всяка от температурите за всеки от съставите; скорост на нагряване 5°C/min и свободно охлаждане. Формуване чрез полусухо пресуване при 50МРа [198].

Таблица 3. Експеримент 1. Рецептурни състави от глина, пепел, пясък и въглища, mass%.

Състави	Глина	Пепел	Пясък	Въглища
ГППВ ₁	63	1,35	25,65	10
ГППВ ₂	63	2,70	24,30	10
ГППВ ₃	63	6,75	20,25	10
ГППВ ₄	63	13,50	13,50	10

Таблица 4. Експеримент 2. Рецептурни състави от глина, пепел и въглища, mass%.

Състави	Глина	Пепел	Въглища
ГПВ ₁	20	60	20
ГПВ ₂	30	50	20
ГПВ ₃	40	40	20
ГПВ ₄	50	30	20

Таблица 5.Експеримент 3. Рецептурни състави от глина и пепел, mass%.

Състави	Глина	Пепел
П	-	100
ГП ₁	10	90
ГП ₂	20	80
ГП ₃	40	60

Подготовка на рецептурните състави и провеждане на експериментите.

При осъществяване на смесването е съблюдавана и чрез стриктно спазване на изискванията на БДС [2, 5, 6] е контролирана еднородността на всеки състав от получената шихта в обем и технологичните ѝ свойства: гранулометричен състав, пресуемост (чрез ситов гранулометричен метод и последващо дозиране на шихтата). Дозирането на суровините е извършено на техническа везна с точност 0,01g.

При отчитане на факторите за състава в конкретните рецептурни шихти са взети предвид както данните от литературния обзор [53], свързани с енергоефективността на керамичните материали, така и нормативната уредба за енергийна ефективност [27,213] на строителните материали и по специално Наредба №7/2017г., за енергийна ефективност на сгради, съгласно която са определени топлофизичните характеристики на съставляващите на шихтите строителни материали.

3.2.2 Експериментални постановки при производство на огнеупорни продукти от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ.

Проведеният експеримент включва изследване на шест пепелни състава, формирани при спазване на нормативната база за химичен състав на огнеупорни шихти от 0 до 50% при пет температурни режима: 1200; 1300; 1400; 1500; 1600°C. Формуване чрез полусухо пресуване при 100MPa [198], изпичане в пещ „NABER” с програмен регулатор за контролирано водене на процеса при скорост на повишаване на температурата (T) 6°C/min и изотермична задръжка 1h.

Таблица 6. Рецептурен състав на експерименталните керамични смеси, mass%.

Състави Суровини	M ₀	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Шлака	100	90	80	70	60	50
Пепел	-	10	20	30	40	50

3.2.3. Експериментални постановки при производство на гранули.

Експеримент 1. Пепел от ТЕЦ 100% + 65%-ен глинен шликер в количество 2,5; 3,5; 4,5 и 5,5 mass%;

Експеримент 2. Пепел от ТЕЦ 100% + 20%-ен воден разтвор на водоразтворим полимер Лаксин в количество 1; 2; 3 и 4 mass%.

Експеримент 3. Пепел от ТЕЦ 100% + 20%-ен воден разтвор на водоразтворим полимер Лаксин в количество 1mass% + Na₅P₃O₁₀ – в количество 0; 1; 2 и 3 mass%, за подобряване на якостта.

За установяване на промяната в показателите на сурови и синтеровани гранули, е проведено проучване с изпичане в пещ „Naber“ при 1100 и 1175°C. Скоростта на повишаване на температурата е 25°C/min и задръжка при 700°C от 15 min, и при максималната температура 0,5 h за всеки от температурните режими. Образците от Експерименти 2 и 3 освен спичането при посочените температури, са сравнени и със сушене при 300°C, за установяване на рентабилността от влагане на добавките за подобряване на якостта без спичане.

3.3.Методи за изследване на образците.

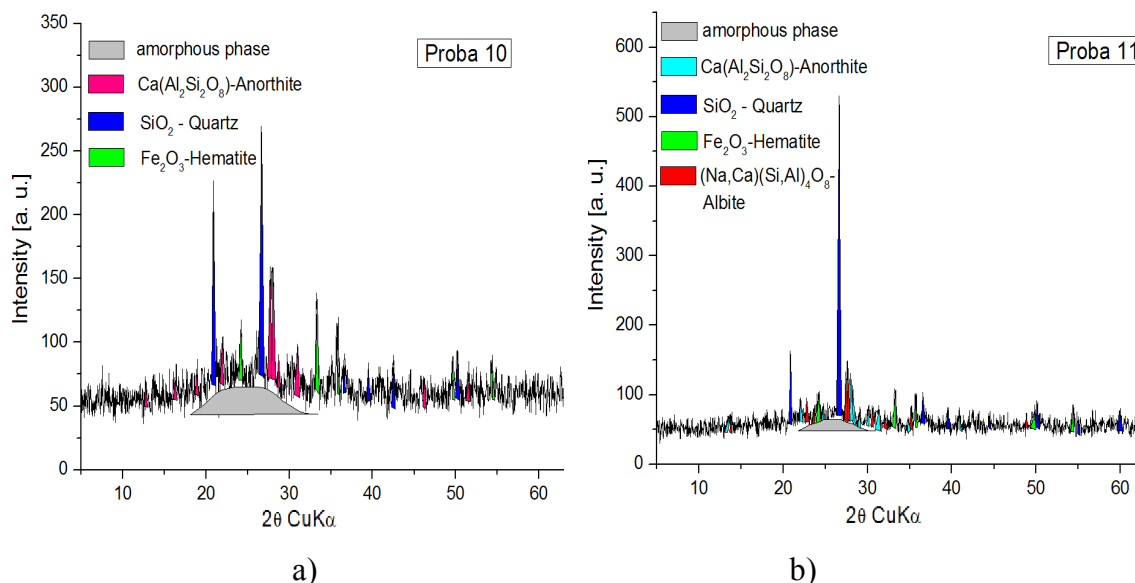
- Рентгено-фазов анализ - за охарактеризиране на кристализационни процеси; - Сканираща електронна микроскопия - за топография, морфология, размерите и структурата на образците в наноразмерен порядък; - Линейна свиваемост (ЛС): $ЛС = (L_0 - L_2) / L_0 * 100, \%$; - Водопоглъщаемост (ВП): $ВП = (m_1 - m_0) / m_0 * 100, \%$; - Привидна обемна плътност ($\rho_{пр.}$): $\rho_{пр.} = (m_0 \cdot P_T) / V = (m_0 \cdot P_T) / (m_1 - m_2)$, kg/m³ (в таблиците и

графиките данните за стойността на показателя са представени с числов израз, означаващ, че е извършено математическото действие $\rho_{\text{пр}} \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, а дименсията остава kg/m^3 ; Привидна (открита) порестост $\text{Ппр} = (m_1 - m_0) / (m_1 - m_2) \cdot 100, \%$; - Якост на натиск по БДС [2]; - Якост на огъване по БДС [3]; - Термична устойчивост по БДС [2]; - Огнеупорност по: $t = (360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}) / 0,229, ^\circ\text{C}$ по БДС [3]; - Определяне на мразоустойчивост по БДС [2]; - Химична устойчивост $K = (m_1 / m_0) \cdot 100, \%$; - Спектрофотометрично измерване на цвета - извършено на тинтометър RT100 на фирма Lovibond; - Рентабилност и икономическа ефективност на използваната пепел от ТЕЦ за производство на различни продукти: $\text{Нр} = (\text{П} - \text{Р} / \text{Р}) \cdot 100, \%$; - Статистически методи за анализ – за статистическата достоверност на разликите при показателите, за корелации и регресионни модели.

ГЛАВА IV. РЕЗУЛТАТИ И АНАЛИЗ

4.1. Състав, химични и физични показатели на образци тухли с различно участие на пепел от ТЕЦ.

При експеримент 1 резултатите показват несъществено влияние в изменението на качествените показатели, пред вид участието на пепел от 1,35% до 13,50%. В експеримент 2 с увеличаване на дяловото участие на пепел от ТЕЦ се наблюдават конкретни промени, представени на (Фиг. 14) чрез дифрактограмите на образци от състави ГПВ₂ и ГПВ₄. При двата състава се регистрират характерните отражения за анортит, кварц, хематит и аморфна фаза. При състав ГПВ₄ рязко намалява съдържанието на аморфна фаза, а се наблюдава увеличение на скаларните кристални пикове. Регистрира се нова кристална фаза – албит, който е силикатна фаза на взаимодействието на аморфния силиций с двуалуминиевия триоксид в присъствие на натрий и калций, намалява съдържанието на анортит и хематит, което свидетелства за образуване на твърд разтвор между албит и анортит, предопределящ повишена структурна якост на образците от този състав.



Фигура 14. Дифрактограми на образци от съставите ГПВ₂ и ГПВ₄.

Сравнението на образците от състави ГП₁-ГП₃ (обозначени със стрелки на **Фиг. 23**) с образците от ГППВ₁-ГППВ₄ и ГПВ₁-ГПВ₄ показва, че образците от ГП₁-ГП₃ са най-добре спечени.

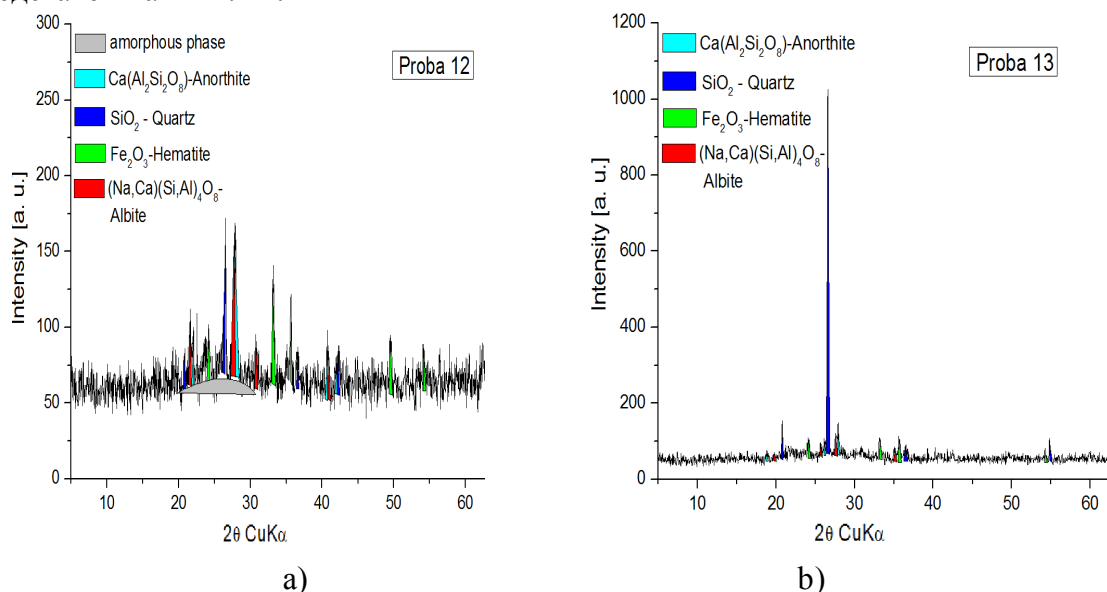
Оцветени са в червено-кафяв цвят, като кафявата компонента се дължи на увеличеното спрямо стандарта присъствие на Fe₂O₃ в керамичната шихта, регистрирано при определяне на съставите.

Видими дефекти като пукнатини или раздуване не се наблюдават. С това визуално определяне се изпълнява условието на БДС [5] за първична оценка на керамичните изделия, формирани от шихтите за образци със състав на тухлена рецептура.



Фигура 23. Общ вид и цвят на синтезираните образци -по БДС [5].

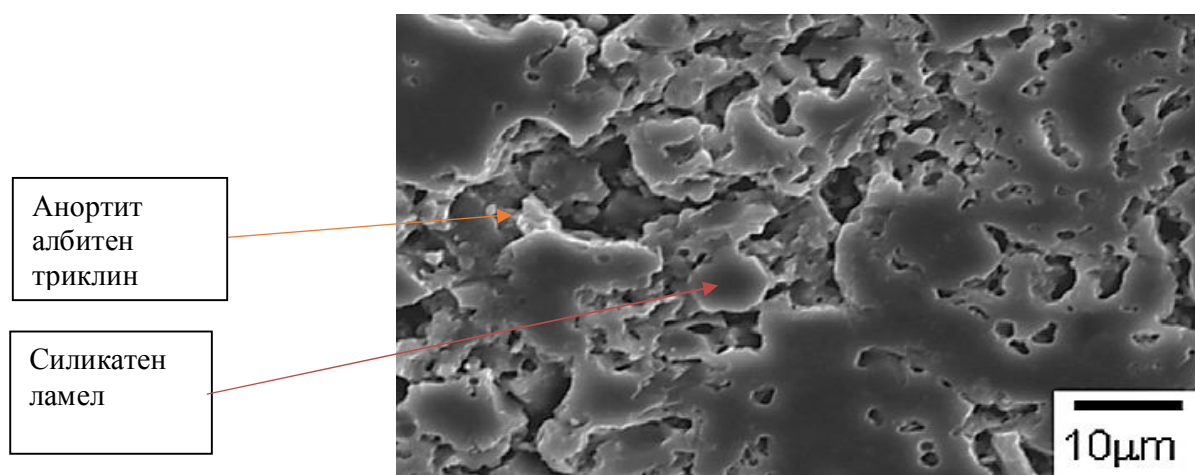
Рентгено-фазов анализ (РФА) на образци от състави П (пепел 100%-проба 12) и ГП₃ (пепел 60% + глина 40%-проба 13) при температура на изпичане 1050°C е представен на **Фиг. 24**.



Фигура 24. Дифрактограми на образци от състави П (пепел 100 %) и ГП₃ (пепел 60%+глина 40 %) при температура на изпичане 1050°C: а) П; б) ГП₃.

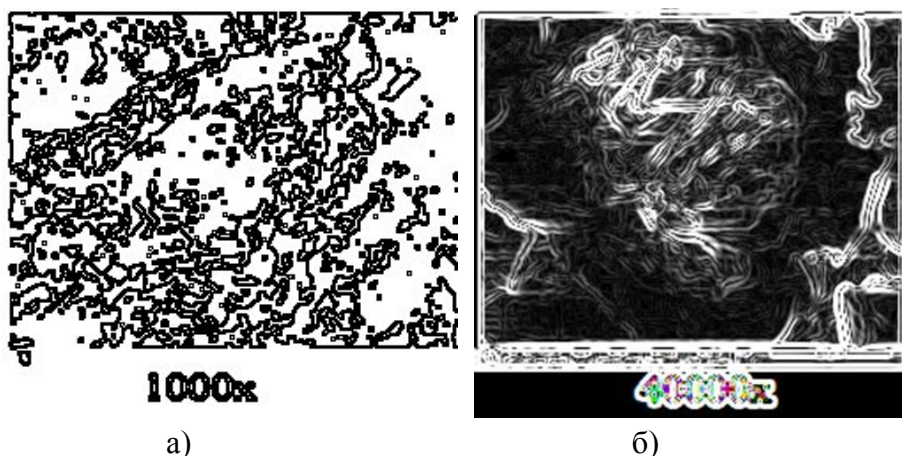
Съдържанието на анортит нараства за сметка на намаляване съдържанието на албит (състав ГП₃, сравнен с чиста пепел от ТЕЦ). За състав ГП₃ не се регистрира аморфна фаза. Интензитета на кристалните фази е нараснал четирикратно в

сравнение със състав П. Това се обяснява и с факта че кристализационните превръщания са извършени напълно, което наред с останалите фактори се дължи в известна степен и на повишеното съдържание на основен зародишообразовател в керамичната шихта. Окупнената структура на образец от състав ГП₃ (пепел 60%, глина 40%) е представена на **Фиг. 25** с формирани силикатни слоеве и ламели с фиксирани ръбове на междукристалните смесени анортит-албитни твърдофазни кристални разтвори между тях (светлобелите триклинни участъци) по границите на микрокристалите при запазване на привидната порестост от 45,60% експериментално установена за състав ГП₃ при 1050⁰С.



Фигура 25. Микрофотография от SEM на образец от състав (пепел 60%, глина 40%) – полирана повърхност.

Дигитализираните изображения на участъци от SEM представят структурата на образци от състав ГП₃ (пепел 60%, глина 40%), Бинарното изображение (**Фиг. 26, а**) представя завършила кристализация без отчитане на аморфни включения.



Фигура 26. Дигитализация на SEM на образци от състав ГП₃ (пепел 60%, глина 40%):
а) бинарно изображение; б) дигитална параметризация.

При дигитално параметризиран вид (**Фиг. 26, б**) се различава структурно силикатно формование и типичните успоредни силикатни междукристални вериги в геополимерен формат при термодинамично равновесно кълбовидно състояние, наличието на което е потвърдено и от други автори [193]. Видимите от изображението напречни линии представляват вариант структура, което е доказателство за стабилността на системата с явно достигнат праг на перкулация.

Интеркалираната формация с флокулирали участъци, която се наблюдава, са необходимо условие при формиране на наноккомпозит. Този вид наноструктура обяснява измерените впоследствие прагове на многократно превишаване на стандартните якостни показатели. С това се разширяват приложните аспекти на пепелта от ТЕЦ, включвайки я в категорията на фините керамични добавки за технически керамични покрития съгласно международния класификатор на ISO, възприет и в Европейския съюз [182].

Обобщеният анализ за влияние на съдържанието на пепел от ТЕЦ в изследваните керамични шихти позволява да се оценят тенденциите в изменението на физическите показатели Об.пл., ВП и Ппр, които дават яснота за възможните аспекти за приложение на готово изделие. При експеримент 1, статистическият анализ на осреднените стойности показва, че Об.пл. при вариант 4 (ГППВ₄) $\rho_{пр} = 1,545 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ е доказано по-ниска ($P < 0,01$), в сравнение с останалите варианти (Табл. 39). Разликата между варианти 1 и 2 не са доказани, но между 1 и 3 са доказани. Не е доказана разликата и между варианти 2 и 3. С увеличаване съдържанието на пепел нараства и ВП като най-високата стойност, получена при вариант 4 (ГППВ₄) 25,23% е доказана с вариант 1 (ГППВ₁) и вариант 2 (ГППВ₂), но не е доказана с вариант 3 (ГППВ₃). При привидната порестост, най-високата стойност 38,64%, получена при ГППВ₄, е доказана спрямо ГППВ₁ и ГППВ₂, но не е доказана спрямо ГППВ₃.

Таблица 39. Обобщено влияние на съдържанието на пепел от ТЕЦ върху физическите показатели при производство на тухли при N=48.

Експеримент/варианти- Съдържание на пепел	$\rho_{пр} \cdot 10^{-3},$ kg/m^3	ВП, %	Ппр., %
1.1.ГППВ ₁ - Пепел 1,35%	1,61a	21,07a	33,91a
1.2.ГППВ ₂ - Пепел 2,70%	1,60ab	22,01ab	35,19a
1.3.ГППВ ₃ - Пепел 6,75%	1,58b	23,92bc	37,78b
1.4.ГППВ ₄ - Пепел 13,50%	1,545**	25,23c	38,64b
Средно за Експеримент 1	1,59A	23,06***	36,38***
2.1.ГПВ ₁ - Пепел - 60%	1,54a	32,43a	49,58a
2.2.ГПВ ₂ - Пепел - 50%	1,51ab	33,87a	51,09ab
2.3.ГПВ ₃ - Пепел - 40%	1,49bc	35,65b	52,71ab
2.4.ГПВ ₄ - Пепел- 30%	1,47c	36,79b	54,04b
Средно за Експеримент 2	1,50***	34,69***	51,89***
3.1.П- Пепел - 100%	1,61a	26,60a	42,79a
3.2.ГП ₁ - Пепел - 90%	1,59a	28,10a	44,64a
3.3.ГП ₂ - Пепел - 80%	1,57bc	29,56ab	46,34bc
3.4.ГП ₃ - Пепел- 60%	1,55c	30,98b	47,98c
Средно за Експеримент 3	1,58A	28,80***	45,44***
Средно от всички Експерименти	1,56	28,85	44,56
SD	0,05	5,24	6,90
CV	0,002	27,50	47,66
SE	0,013	1,51	1,99
Min	1,47	21,07	33,91
Max	1,61	36,79	54,04

* Разликите между стойностите по показатели са статистически доказани при

$P < 0,05$ ако нямат еднакви букви (малки букви за вариантите в експериментите и с големи букви между експериментите); **при $P < 0,01$, ***при $P < 0,001$.

При Експеримент 2, с намаляване на процента на пепелта в ГПВ се понижава Привидната Об.пл. от 1,54 на $1,47 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Разликата е доказана за ГПВ₄ с ГПВ₁ и ГПВ₂ и недоказана с ГПВ₃. ВП се увеличава средно от 32,43% до 36,79%. Ппр. също се увеличава с намаляване количеството на пепелта в смесите от 49,58% на 54,04%. Статистически доказана е разликата само между ГПВ₁ и ГПВ₄. При Експеримент 3 пепелта участва с намаляване от 100% до 60%, а глината с нарастване от 0% до 40%. Осреднените резултати, показват че, Привидната обемна плътност намалява с намаляване на пепелта от 100% към 60% от 1,61 до $1,55 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Между Пепел 100% и (Пепел 90% + глина 10%) няма доказана разлика. С понижаване концентрацията на пепел на 80% и 60% обемната плътност достоверно намалява. Разликата е статистически доказана за ГП₃ с П и ГП₁, но не е доказана с ГП₂. С намаляване на пепелта нараства ВП от 26,60% на 30,98%. Разликата е доказана за ГП₃ – пепел 60% с П (пепел 100%) и ГП₁ - 90%, но не е доказана с ГП₂ (пепел 80%). С увеличаване на пепелта Ппр нараства от 42,79 до 47,98%. Между пепел 90% и (пепел 90% + глина 10%) разликата не е доказана. Доказана е разликата при понижаване на пепелта до 60% с П (100%) и ГП₁, (90%), но не е доказана с ГП₂.

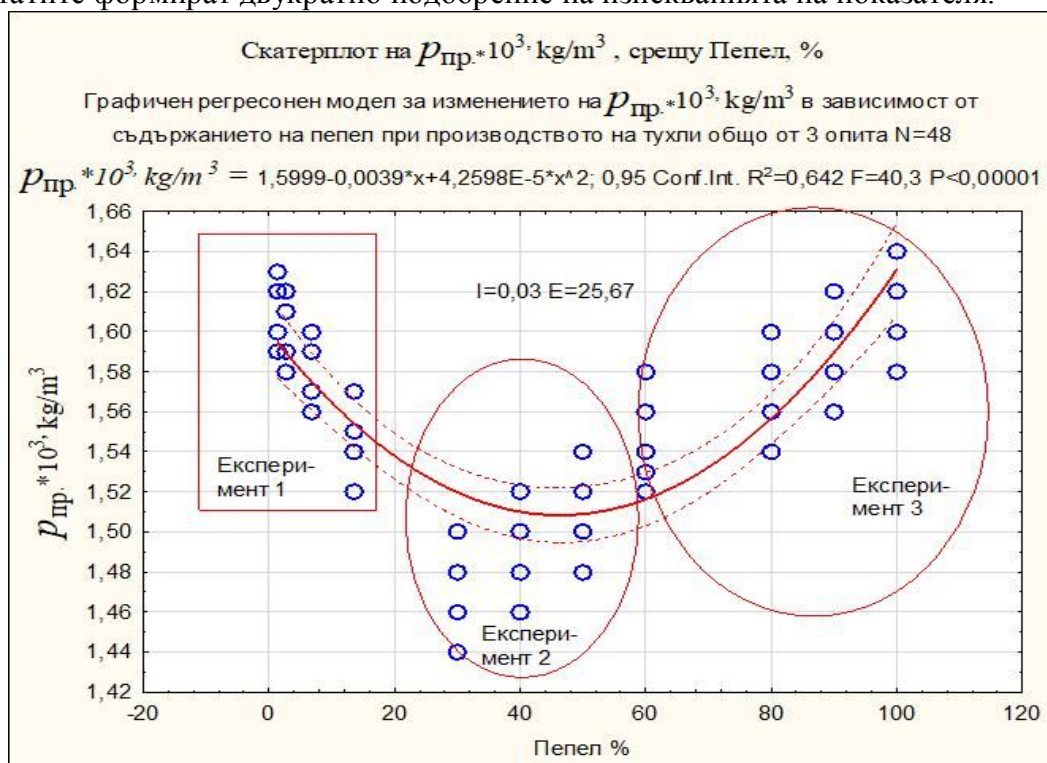
Корелационният анализ за влиянието на пепелта с останалите физически показатели, при сравнение на всички данни от трите експеримента показва, че съдържанието на пепел от ТЕЦ корелира добре с водопоглъщаемостта (ВП) ($r = 0,363^*$) и с привидната порестост (Ппр) ($r = 0,461^*$). Много висока положителна корелация съществува между ВП и Ппр. ($r = 993^{***}$). Корелацията между Об.пл. с ВП ($r = -0,884^{**}$) и с Ппр ($r = -0,827^{**}$) е отрицателна.

Според високите корелации са разработени регресионни зависимости за определяне на физическите показатели. Взаимовръзката между съдържанието на пепел и физичните показатели се описва най-добре с полином от втора степен. Коефициентът на детерминация е малко по-нисък при Об.пл. ($R^2 = 0,642$). При ВП $R^2 = 0,755$ е по-висок. Най-висок коефициент на детерминация ($R^2 = 0,794$) е установен при Ппр. Чрез значимите коефициенти на детерминация са разработени графични регресионни модели за определяне и предвиждане на показателите на рецептурните състави за производство на термоустойчиви тухли според вариращото участие на пепелта.

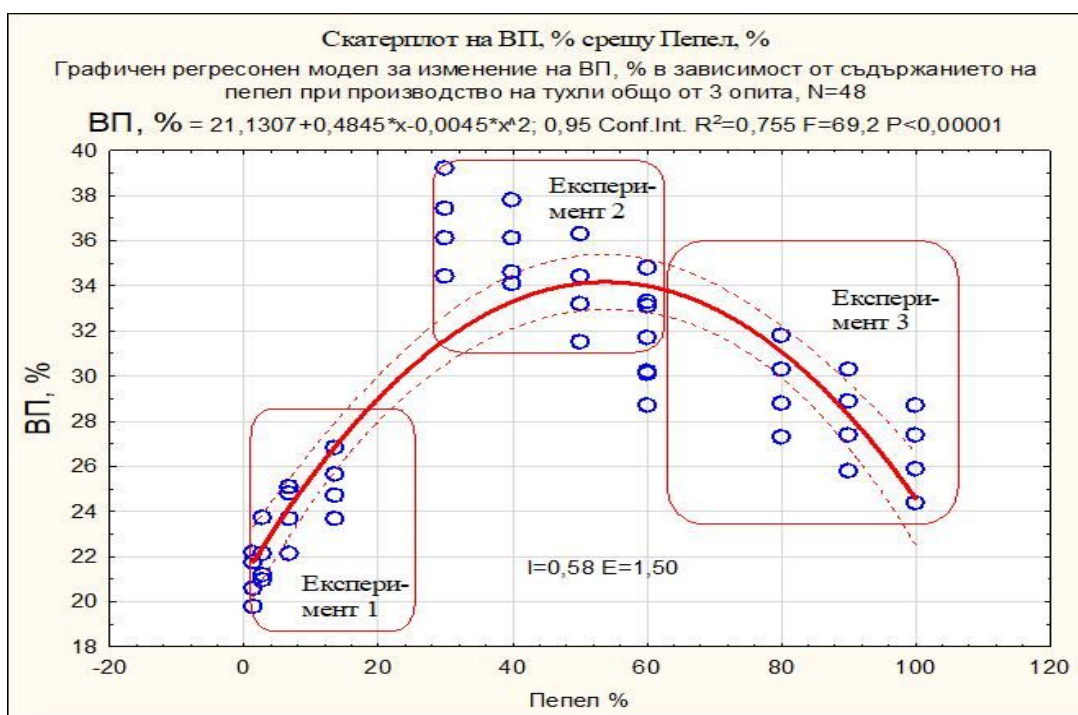
Графичният регресионен модел за определяне на Привидна обемна плътност чрез съдържанието на пепел от ТЕЦ очертава ясно развитието на тенденцията (**Фиг. 33**) за повишаване на Об.пл. с повишаване на пепелната концентрация. Стандартизираните изделия от керамични блокове (тухли), изискват обемна плътност между $0,8$ и $2,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ и това гарантира качеството на конструкциите, изпълнени от тях. Зависимостта между индекса на звукоизолация от въздушен шум и обемното тегло на еднослойните конструкции (или повърхнинната плътност) е право-пропорционална – колкото по-тежък е един материал, толкова по-голяма част от въздушния шум се редуцира от преградната конструкция, изградена с такъв материал [183]. С параметрични стойности от $1,47$ до $1,61 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ тухлите с участие на пепел от ТЕЦ са в оптималните стойности на изискванията, осигурявайки достатъчна плътност на изделието, без да се натоварва тегловно строителната конструкция.

Графичният регресионен модел за водопоглъщаемост за тухли с пепел от ТЕЦ детерминира по-високите стойности на показателя при експеримент 2 и по-ниските при експеримент 1 и 3 (**Фиг. 34**). Водопоглъщаемостта на керамичния череп на керамични

изделия е стандартизирана [5], като за тухли минималната гранична стойност е 10%. Резултатите формират двукратно подобрене на изискванията на показателя.



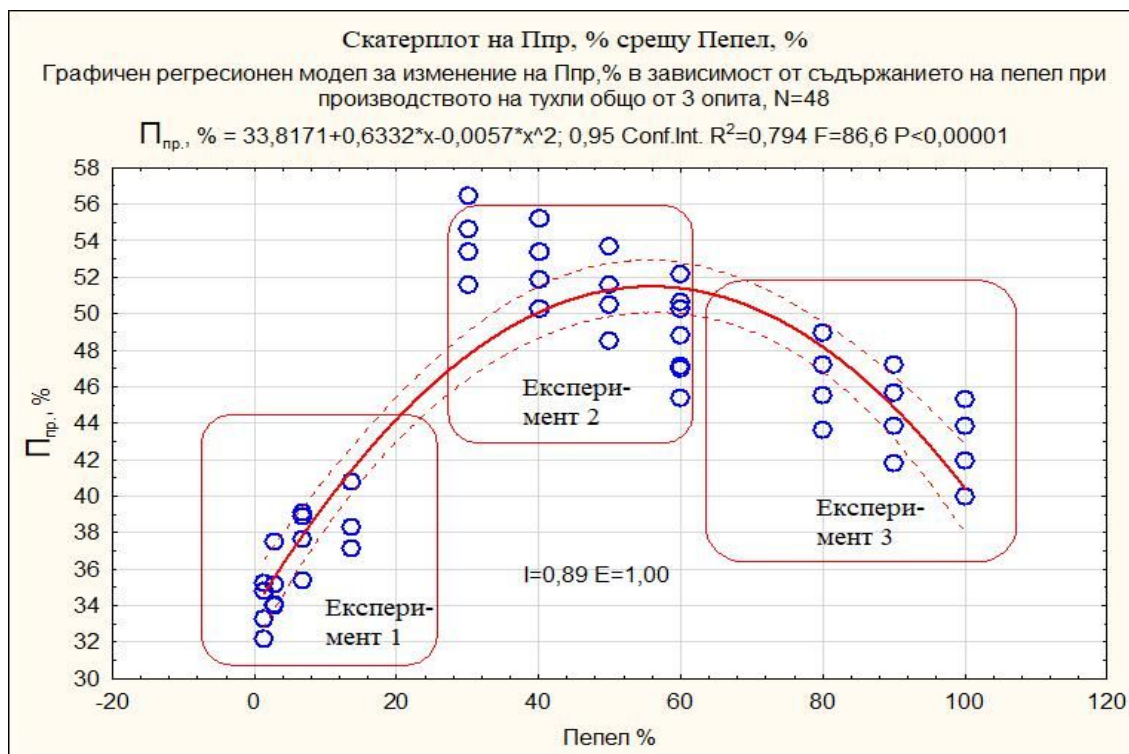
Фигура 33. Графичен регресионен модел за определяне на $\rho_{\text{пр}}$, чрез съдържанието на пепел от ТЕЦ при трите експеримента и N=48.



Фигура 34. Графичен регресионен модел за определяне на водопогълщаемост (ВП, %), в зависимост от съдържанието на пепел от ТЕЦ при трите експеримента и N=48.

Графичният регресионен модел за Ппр, показва също по-високите стойности на показателя при експеримент 2 и по-ниските при експерименти 1 и 3 (Фиг. 35). При Ппр се потвърждава същата тенденция както при ВП. Тук също с нарастване количеството на пепел от 30 към 100%, Ппр намалява, което е много благоприятно от технологична гледна точка за производството на по-здрави термоустойчиви материали.

ВП на керамиките се дължи на порестата структура на черепа на тухлата. Стандартните изисквания дефинират минимални прагове от 16% по показател порестост. Благодарение на капилярната си структура обаче, тухлите също така бързо и напълно отдават влагата, която са поели [183] - осигурява се оптимална паро-пропускливост. Това е от съществено значение за подобряване на енергийната ефективност на сградите, построени с такива тухли.



Фигура 35. Графичен регресионен модел за определяне на Привидна порестост (Ппр, %) чрез съдържанието на пепел от ТЕЦ при трите Експеримента и N=48.

4.1.5. Механична якост и мразоустойчивост на получените образци (тухли) от глина, пепел от ТЕЦ, пясък и въглища.

Имайки предвид факта, че изследваните образци постигат приложните параметрични изисквания за използване на конкретния рецептурен състав за производство на тухли, както и поради факта, че керамичните шихти са формовани в плътен череп, са изследвани якостните показатели по стандартите за керамични профилни изделия - плочки [2], което ще доведе и до намиране на допълнителни приложни аспекти на пепел от ТЕЦ и в други структурни елементи от строителната керамика.

В съответствие с тенденциите за изменение на физическите показатели, регистрирани в експеримент 1 и тук с увеличаване на процентното участие на пепел от ТЕЦ до 13,5% в съставите, се наблюдава слабо понижение на якостта.

При експерименти 2 и 3 с увеличение на концентрацията на пепелта от ТЕЦ, започва плавно увеличаване на якостните показатели. За състав ГП₃, получените стойности на якостните характеристики са идентични с тези на състав ГППВ₂, откъдето може да се направи заключението че влагане на 60% пепел от ТЕЦ е оптимален вариант, идентичен със стандартно керамично изделие с 2,7% пепел.

Таблицы 42; 43 и 44. Механична якост на тухли, получени при 1050°C.

Състав на шихтите, рецептури	МПа	Якост на натиск Min По стандарт 6 МПа Отношение получена/стандартна	МПа	Якост на огъване по стандарт 1,4 МПа Отношение получена/стандартна
Таблица 42. Експеримент 1. Шихти ГППВ₁- ГППВ₄				
ГППВ ₁ -П-1,35%	25	4,2	3,8	2,7
ГППВ ₂ -П-2,70%	23	3,8	3,4	2,4
ГППВ ₃ - П-6,75%	20	3,3	3,1	2,2
ГППВ ₄ -П-13,50%	19	3,2	2,9	2,1
Таблица 43. Експеримент 2. Шихти ГПВ₁ – ГПВ₄				
ГПВ ₁ -П - 60%	23	3,8	3	2,1
ГПВ ₂ -П - 50%	21	3,5	2,7	1,9
ГПВ ₃ -П - 40%	18	3,0	2,4	1,7
ГПВ ₄ -П - 30%	17	2,8	2,3	1,6
Таблица 44. Експеримент 3. Шихти- П-ГП₁-ГП₃				
П -П- 100%	32	5,3	4,3	3,1
ГП ₁ -П- 90%	29	4,8	4,1	2,9
ГП ₂ -П - 80%	25	4,2	3,8	2,7
ГП ₃ -П -60%	23	3,8	3,4	2,4

Според изискванията на стандарта за мразоустойчивост (не по-малко от 15 цикъла) и четирите състава отговарят на БДС [2], като го превишават от 1,67 до 2,27 пъти (Табл. 45).

Спрямо максималното изискване на стандарта (25 цикъла, което се изисква за най-високия клас тухли и блокове - клинкерните и камениновите, които се използват за фабрични подове, тротоари, основи и сводове, подлежащи на по-голямо натоварване), трите състава също отговарят на стандарта и го превишават от 1,08 до 1,36 пъти.

Таблица 45. Мразоустойчивост на тухли при температура на изпичане 1050°C.

Образци	Мразоустойчивост		
	Цикли от измерването	Цикли по Стандарт - Минимум 15 - Максимум 25	
		Отношение получена/стандартна Цикли/ Мин.15	Отношение получена/стандартна Цикли / Макс.25
ГППВ₁-Пепел-1,35%	25	1,67	1,00
ГПВ₁ - Пепел - 60%	22	1,47	0,88
ГП₁ - Пепел - 90%	27	1,80	1,08
П - Пепел – 100%	34	2,27	1,36

Резултатите от изследванията и сравненията със стандартите показват, че включването на пепел от ТЕЦ в рецептурните състави има положително влияние.

Конкретен пример е, че при типичната керамика с участие само на глинени фракции, порестостта и водопоглъщаемостта снижават якостта, а в получената с участие на пепел от ТЕЦ керамика ясно се установява многократното надвишаване на изискванията на стандартите, дори при изключително високи стойности на порестостта и якостта.

Тези резултати позволяват керамиката с участие на пепел от ТЕЦ да се използва с приложен аспект в области, ограничени за керамиката от типични изходни суровини.

Пред вид нанокompозитните устойчиви формирвания, открити при изследваните състави, се налага становището, че пепелта от ТЕЦ може да бъде оползотворена и при производството на авангардни керамични изделия, което се определя като ново направление с приложни аспекти в инструменталната керамика по ISO [182], керамични покрития за огнезащита на технологични съоръжения и др.

4.2.Производство на огнеупорни материали от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ

Включването на пепел от ТЕЦ в продукти с алуминиева шлака е важно и перспективно направление за създаване на огнеупори и е възможен приложен аспект за оползотворяване на пепелите от ТЕЦ.

Суровините, използвани в експеримента, са накалена алуминиева шлака (при 1000°C) и пепел от ТЕЦ в изчислен състав (**Табл.47**).

Таблица 47. Химичен състав на експерименталните шихти, mass%.

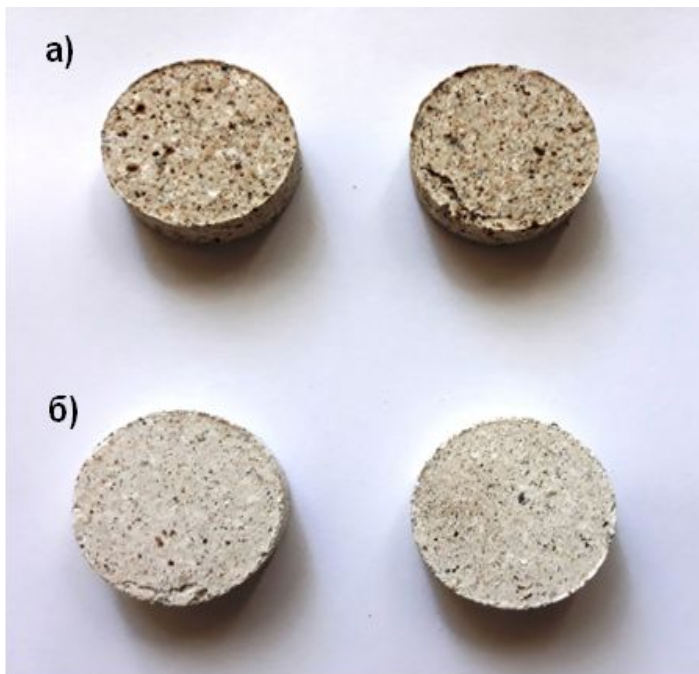
Състав	M ₀ Шлака – 100%	M ₁ Шлака 90% Пепел – 10%	M ₂ Шлака 80% Пепел – 20%	M ₃ Шлака 70% Пепел – 30%	M ₄ Шлака 60% Пепел – 40%	M ₅ Шлака 50% Пепел – 50%
SiO ₂	6,94	11,08	15,21	19,32	23,49	27,63
Al ₂ O ₃	79,07	72,95	66,84	60,73	54,60	48,49
Fe ₂ O ₃	2,21	3,79	5,37	6,96	8,53	10,11
CaO	1,60	1,89	2,19	2,48	2,77	3,07
MgO	3,46	3,35	3,24	3,13	3,02	2,88
Na ₂ O	2,61	2,49	2,38	2,27	2,15	2,04
K ₂ O	1,98	1,88	1,76	1,68	1,57	1,46
MnO	0,82	0,74	0,67	0,58	0,50	0,43
P ₂ O ₅	0,42	0,38	0,34	0,29	0,25	0,21
TiO ₂	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,88
ЗН	-	0,56	1,12	1,68	2,24	2,80

С увеличаване съдържанието на пепел от ТЕЦ в съставите, процентното съдържание на Al₂O₃ намалява до 48,49 mass%, а това на SiO₂ нараства четирикратно, което дава основание да се счита, че при високотемпературното спичане могат да се синтезират огнеупорни кристални фази. Според класификатор в нормативите [184] огнеупори са тези изходни суровини, съдържащи тегловно повече от 50% диалуминиев триоксид (Al₂O₃), силициев диоксид (SiO₂), или смес или комбинация от тези химични съединения, което необходимо и достатъчно условие е изпълнено при всеки от експерименталните състави с участие на пепел от ТЕЦ.

Таблица 48. Привидна обемна плътност $\rho_{пр}$ 10⁻³, kg/m³ при образци от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ за състави M₀ - M₅.

Смеси	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
M ₀ - Шлака – 100%	1,37	1,5	1,62	1,78	2,03
M ₁ - Шлака 90%; Пепел- 10%	1,53	1,67	2,04	2,32	2,1
M ₂ - Шлака 80%; Пепел- 20%	1,57	1,74	2,01	стопено	
M ₃ - Шлака 70%; Пепел- 30%	1,59	1,84	стопено		
M ₄ - Шлака 60%; Пепел- 40%	1,62	2,04	стопено		
M ₅ - Шлака 50%; Пепел- 50%	1,68	стопено			

Максималната плътност $2,03 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ на образците от 100% шлага се достига от състав M_1 ($2,04 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) още при 1400°C (Табл.48), което е доказателство че добавянето на пепел само с 10% към алуминиевата шлага подобрява спичането ѝ с 200°C (Фиг.36). Образци от състав M_1 и състав M_4 са представени на Фиг. 36, като $\rho_{\text{пр.}}^* M_1 = \rho_{\text{пр.}} M_4 = 2,04 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ при понижение на температурата на изпичане със 100°C .



Фигура 36. Образци от шлага и пепел от ТЕЦ :
а) Състав M_1 –шлага(Ш) 90% и пепел(П) 10% при 1400°C ;
б) Състав M_4 –Ш 60%; П 40% при 1300°C ;
- 100°C еквивалент на 30% пепелно повишение.

Запазване стойността на якостния показател при състави M_1 и M_4 ги предопределя като оптимални в съответната степен на огнеупорност, съответно $t_{M1}=1500^\circ\text{C}$ и $t_{M4}=1300^\circ\text{C}$.

Действащия в РБ паралелен евростандарт [4] за определяне на категорията огнеупорно изделие в зависимост от получения резултат за привидна плътност, дефинира минимална стойност на показателя при температура от 1200°C : $0,70 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ като огнеупор група (ОГ) 120.

Всеки състав с участие на пепел от ТЕЦ се класира със стойности от 1,53 до $1,68 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, представляващо двойно превишение в положителен порядък на ОГ 120.

Състав M_2 при температурен режим от 1400°C с $\rho_{\text{пр.}} = 2,01 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ при изискване за минимална привидна плътност $\rho_{\text{пр.}} = 1,20 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ се класифицира в стандартизирана ОГ 140, съгласно европейския стандарт [4].

ОГ определя обхвата в който огнеупорния материал може да бъде формован за промишлени приложения, а фактът, че всички синтезирани в изследването огнеупорни състави с пепелно участие отговарят на условията на европейските формовъчни групи, превръща пепелта от ТЕЦ от отпадък в отличен заместител на ценния изчерпаем суровинен огнеупорен ресурс.

Промяната на ЛС е в съответствие с уплътняването на съответните огнеупори, като най-висока ЛС (Табл.49) е регистрирана в същата процентно рецептурна концентрация на пепел и температурен праг (10% пепел, при 1500⁰С).

Таблица 49. Линейна свиваемост (ЛС), % при образци от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ за съставите М₀- М₅.

Смеси	1200°С	1300°С	1400°С	1500°С	1600°С
М₀ - Шлака – 100%	1,5	2,5	3,7	5,1	10
М₁ -Шлака 90%; Пепел- 10%	2,2	4,6	10	14,1	12,7
М₂ - Шлака 80%; Пепел- 20%	2	6,6	11,6	стопено	
М₃ - Шлака 70%; Пепел- 30%	2,3	7,4	стопено		
М₄ - Шлака 60%; Пепел- 40%	2,4	8,5	стопено		
М₅ -Шлака 50%; Пепел- 50%	2	стопено			

При използване на чиста шлака, ВП намалява от 44,9 на 16,2% (Табл. 50), като изискванията по БДС [2] не са нарушени. Очаквано, ВП е с най-ниска стойност при 10% концентрация на пепел от ТЕЦ и температура 1500⁰С.

Таблица 50. Водопоглъщаемост (ВП), % при образци от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ за смесите М₀- М₅.

Смеси	1200°С	1300°С	1400°С	1500°С	1600°С
М₀ - Шлака – 100%	44,9	38,1	32,9	20,5	16,2
М₁ -Шлака 90%; Пепел- 10%	37,5	30,7	18,5	9,7	12,7
М₂ - Шлака 80%; Пепел- 20%	36,1	25,5	11,2	стопено	
М₃ - Шлака 70%; Пепел- 30%	35,2	18	стопено		
М₄ - Шлака 60%; Пепел- 40%	33,8	10	стопено		
М₅ -Шлака 50%; Пепел- 50%	32	стопено			

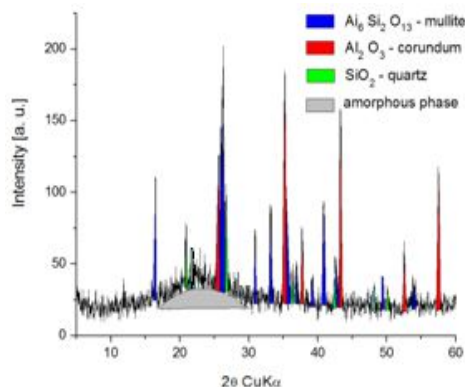
Привидната открита порестост се понижава с увеличаване на температурата. Това се обяснява с протичане на масопренасяне вследствие на процеси на дифузия и кондензация, настъпващи в пепелта от ТЕЦ. Известно е, че при температури над 0,3.Т_{топене} на пепелта, атомите на повърхността стават достатъчно подвижни и могат да дифундират по повърхността, като по този начин се пренареждат и заемат ваканциите [195]. С покачване на температурата над 0,5.Т_{топ} започва обемна дифузия, при която се пренасят обеми вещество (атоми) в една посока, а пори (ваканции) в другата посока. Така, на практика откритите пори намаляват. При образци от чиста

алуминиева шлака понижението е от 61,53% до 32,89% (**Табл. 51**). Запазва се тенденцията за намаляване на привидната открита порестост с увеличаване на пепелната концентрация в състава, като най-ниска е в състав М₄ при 1300°C. Това се обяснява с доминантното участие на пепелта и нейната по ниска температура на топене от тази на шлаката.

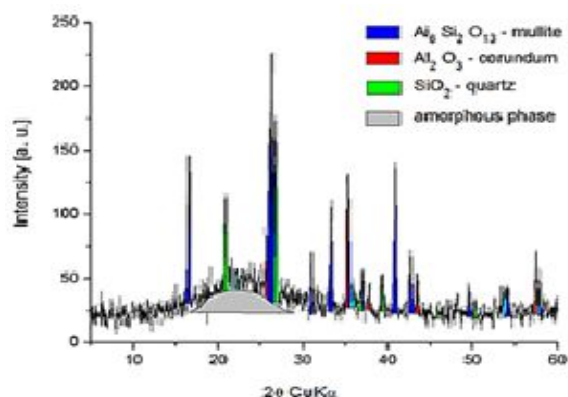
Таблица 51. Привидна открита порестост Ппр, % при образци от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ за смеси М₀- М₅.

Смеси	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
М ₀ -Шлака – 100%	61,53	57,15	53,30	36,49	32,89
М ₁ -Шлака 90%; Пепел- 10%	57,37	49,80	37,93	22,31	26,46
М ₂ Шлака 80%; Пепел- 20%	56,67	44,12	22,3	стопено	
М ₃ Шлака 70%; Пепел- 30%	55,96	32,40	стопено		
М ₄ Шлака 60%; Пепел- 40%	54,75	19,00	стопено		
М ₅ Шлака 50%; Пепел- 50%	53,76	стопено			

На **Фиг. 37** са представени резултатите от проведения РФА на синтезираните образци от състави М₁. (Шлака 90%, Пепел 10%) и М₃ (Шлака 70%, Пепел 30%) при температура на термообработка 1300°C.



а)



б)

**Фигура 37. Дифрактограми на състави М₁ и М₃, при температура 1300°C:
а) М₁ (Шлака 90%, Пепел 10%) и б) М₃ (Шлака 70%, Пепел 30%).**

Дифрактограмите на **Фиг. 37** показват, че с увеличаване на пепелта от 10 на 30 mass% (при нарастване на SiO₂ почти двойно), съдържанието на корунд намалява, а интензивността на характерните отражения за мулит нараства. Това се обяснява с увеличеното съдържание на SiO₂ с повишаване количеството пепел в рецептурния състав. Осъществява се възможност за увеличаване на свързването с оставащите количества Al₂O₃, което в работните изпичащи температури формира мулит. Това се отразява в по високата стойност на Об.пл. от 1,67 към 1,84*10³ kg/m³, по голямата

линейна свиваемост (ЛС) от 4,6 към 7,4%, по ниската ВП от 30,7 към 18% и по ниска Ппр. От 49,8 към 32,4% на образци МЗ в сравнение с образци от състав М1.

При производството на огнеупорни образци от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ съществуват много високи корелативни зависимости. Алуминиевата шлака е в отрицателна корелация с пепелта – $r = -0,999^{***}$, обемната плътност $r = -0,929^{***}$, ЛС $r = -0,567$ и в положителна корелация с ВП $r = 0,910^{***}$. Пепелта е в отрицателна корелация с ВП $r = -0,910^{***}$, порестостта $r = -0,935^{***}$ и в положителна с привидната обемна плътност $r = 0,929^{***}$ и ЛС $r = 0,567$. ВП е в положителна корелация с порестостта $r = 0,997^{***}$, отрицателна с обемната плътност $r = -0,997^{***}$ и ЛС $r = -0,765$. Обемната плътност е в положителна корелация с ЛС $r = 0,720$ и в отрицателна с порестостта $r = -0,997^{***}$. Корелациите са основа за разработените регресионни уравнения за определяне на показателите на огнеупори от алуминиева шлака и пепел.

ВП може да се определя чрез пепелта с коефициент на детерминация $R^2 = 0,829 - 0,921$ (Табл. 53). При обемната плътност $R^2 = 0,864 - 0,926$. При Ппр. коефициентът е $R^2 = 0,874 - 0,935$. При тези три показателя разликата между коефициентите на детерминация при използване на линейни уравнения и полином от втора степен е малка. При ЛС коефициентът на детерминация е $R^2 = 0,322 - 0,751$.

Таблица 53. Регресионни зависимости при физичните показатели за участието на пепел от ТЕЦ при 1200 °С.

Уравнение	R^2	SEE	F	P
Водопоглъщаемост ВП, %				
$ВП, \% = 42,048 - 0,219 П$	0,829	1,5	19,32	0,0117
$ВП, \% = 43,714 - 0,469 П + 0,005 П^2$	0,921	1,48	17,48	0,0222
Привидна обемна плътност $p_{пр} \cdot 10^{-3}, \text{kg/m}^3$				
$p_{пр} \cdot 10^{-3}, \text{kg/m}^3 = 1,429 + 0,00526 П$	0,864	0,03	25,34	0,0073
$p_{пр} \cdot 10^{-3}, \text{kg/m}^3 = 1,396 + 0,01008 П - 0,000096 П^2$	0,926	0,03	18,67	0,0202
Привидна порестост Ппр., %				
$Ппр., \% = 60,06 - 0,1355 П$	0,874	0,7	27,66	0,0062
$Ппр., \% = 60,883 - 0,259 П + 0,0247 П^2$	0,935	0,8	21,73	0,0164
Линейна свиваемост ЛС, %				
$ЛС, \% = 1,824 + 0,0097 П$	0,322	1,82	1,89	0,2404
$ЛС, \% = 1,568 + 0,0481 П - 0,000768 П^2$	0,751	1,58	4,51	0,1246

Графичните модели са линейни тъй като при тях точността е по-висока.

Механични, химични и термични свойства на синтезираните образци от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ.

Механични свойства.

Измерванията за установяване на якостта на огъване на съставите с алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ показват, че при постоянна температура от 1300°C с увеличаване на пепелта от 10 до 60%, якостта на огъване нараства от 5,5 до 30,1 МПа. В състав с участие 10% пепел при 1600°C, измерената якост 50 МПа превишава с над 2 пъти максималната норма на стандарта [4] (min 6, max 24 МПа). Киселиноустойчивостта на огнеупорите показва високи стойности – 99,96% при изпичане на 1300°C и съдържание на пепелта 10%. С увеличаване на пепелта до 20%, киселиноустойчивостта намалява незначително във втори порядък, но е достатъчно висока – 99,94%. Алкалоустойчивостта при 1300°C се изменя в същите граници.

Химичната устойчивост запазва високите си стойности, отговарящи на изискванията на БДС (химична устойчивост по-голяма от 95%).

4.3. Производство на гранули с участие на пепел от ТЕЦ.

Гранулата, като структурен елемент, е с широки приложни аспекти, както в самостоятелна употреба, така и в качеството си на заместител на инертните материали, които са на привършване в световен мащаб (пред вид факта, че добивът им надхвърля този на изкопаемите горива [185]).

Използваната при експеримента за производство на гранули пепел от ТЕЦ има идентичен химичен състав, както при останалите изследвания по експериментите, mass. %: SiO_2 -48,32; Al_2O_3 -17,90; Fe_2O_3 -18,01; CaO -4,52; MgO -2,34; $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ -2,40; TiO_2 -0,87; MnO -0,04; остатъчен С (въглерод)-5,60.

По резултатите от предходни изследвания, както и по данни на литературата [46], пепелта от ТЕЦ самостоятелно може да бъде използвана за производство на гранули, при спазване на технологичните последователности на контрол при първоначална обработка на изходната шихта, изпълнение на гранулометрични калибровки и последващо прибавяне на стабилизатори.

Добива на гранули и якостта им на натиск са важни за определяне на приложенията. При използване на глинест шликер в качеството на свързващо вещество, получените гранули от пепелта са с якост на натиск 0,1 МПа, което е достатъчно за влагане на гранулите като почвени подобрители в рекултивационни мерки, но недостатъчно за пълнителите в лекотегловни строителни изделия, за които се изисква якост на натиск от порядъка на 0,5 МПа.

За повишаване на този показател е извършено синтероване на състав: Пепел 100%+ глинен шликер 4,5%.

Гранулиране чрез водоразтворими полимери в състава е следващия предпочетен метод. В експеримента е използван водоразтворим полимер Лаксин. Получената якост на натиск е 0,11 МПа, което е подходяща якост за влагане в рекултивационни и противоерозийни мерки, но не и в строителни лекотегловни изделия.

По данни от отрасъла за производство на гранулирани торове при използване на натриеви фосфати, се постига увеличаване на якостта в процеса на гранулиране. По тази причина за този експеримент е подбрана натриева сол на трифосфорната киселина - натриев триполифосфат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

При състав: (Пепел 100% + Лаксин 1% + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 3%) се постига петкратно увеличение на якостта, която достига до 0,50 МПа, което е достатъчно за влагане на гранулатите като топлоизолационни пълнители в промишленото строителство и почти 30% увеличаване на добива на гранули.

Между съдържанието на $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и добивът на гранули, коефициентът на корелация е $r=0,954$. Корелацията между $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и якостта на натиск е $r=0,970$. На базата на високата корелация между количеството на $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, добива на гранули от пепел и устойчивостта на якост, са разработени регресионни зависимости. Коефициентите на детерминация $R^2=0,910$ и $R^2=0,957$ показват висока детерминираност между сравняваните фактори (Табл. 60).

Линейните уравнения са с висока степен на статистическа значимост $P<0,0459 - 0,0219$.

Таблица 60. Регресионни уравнения за влияние на натриев триполифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) върху добива на гранули, % от пепел от ТЕЦ и Якост на натиск МПа на гранулите.

Уравнение	R^2	SEE	F	P<
Добив на гранули, %				
$Y_1=78,23+7,13 \text{ Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0,910	3,54	20,3	0,0459
Якост на натиск, МПа				
$Y_2=0,103+0,123 \text{ Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0,957	0,041	44,1	0,0219

R^2 - коефициент на детерминация; SEE- грешка на оценката; F- отношение между независимите и зависими величини; P< статистическа значимост и доказаност на уравнението.

За установяване на промяната в показателите на сурови и синтеровани гранули, е проведен планиран експеримент, като са подбрани два температурни режима 1100°C и 1175°C , със задръжка при изотермичния период при 700°C от 15min. Скорост на повишаване на Т през изотермичния период е $25^\circ\text{C}/\text{min}$ при максималната Т - 0,5 h. Темперирането е извършено в камерна суперканталова пещ NABER с програмен регулатор, за контролирано водене на процеса, като за синтероването са подбрани гранулите, получени при рецептурен състав със 100% участие на пепел с добавка от 4,5% глинен шликер. Гранулите са наредени на един ред върху корундова подложка - с цел равномерност на изпичането.

Цветът на неизпечените гранули е сиво-черен. С повишаване на температурата на изпичане цветът на гранулите се променя от керемидено червен до червено-кафяв (Фиг. 46).



Фигура 46. Снимка на сурови и изпечени гранули, получени от пепел от ТЕЦ.

За получените след изпичане гранулати, привидната плътност е в граници $1,200-1,500 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, а общата порестост 55 - 40%. При 1100°C якостта на натиск е 1,1МПа, а за гранули, изпечени при 1175°C е 2,2МПа. Изпичането на гранулата води до увеличаване на привидната плътност, намаляване на порестостта и значително увеличаване на якостта на натиск до 2,2МПа, което е достатъчно условие за използването им във всяко от таргетираните направления, в т.ч и като заместител на естествените инертни материали, произвеждани от андезитови скални туфи.

4.4. Рентабилност и икономическа ефективност на използваните пепели от ТЕЦ за производство на различни продукти

4.4.1. Рентабилност при образци от глина, пепел от ТЕЦ, пясък и въглища. Експеримент 1

Ниската цена на пепелта като отпадъчен продукт от ТЕЦ я нарежда като един от надеждните суровинни източници за производство на строителни и термоустойчиви изолационни материали, което определя аспектите на нейното приложение.

При **експеримент 1** - пепел (1,35; 2,7; 6,75; 13,5)% в керамичните шихти с глина 63%, пясък (25,65; 24,3; 20,25; 13,5)% и въглища 10%, рентабилността варира от 5,1 до 25,3% (**Табл. 61**).

Най-голяма е тя при спичане на материалите при температура 900°C –(24,8 до 25,3)%. С увеличаване на температурата на спичане логично рентабилността намалява. Макар и в малка степен, но при всички температури на спичане с увеличаване количеството на пепелта от 1,35% на 13,5% рентабилността се увеличава.

Таблица 61. Разходи, приходи и рентабилност на термоустойчиви материали от Експеримент 1. Глина, пепел от ТЕЦ, пясък, въглища.

Рецептурен състав - глина, пепел, пясък и въглища. Пепел, kg в 1 тон, според mass%		Общо разходи за материали и спичане, лв./тон.				Приходи	Рентабилност, %			
Състави	Пепел	900 °C	950 °C	1000°C	1050°C	лв/тон	900 °C	950 °C	1000°C	1050°C
ГППВ ₁	13,5	801,2	851,2	901,2	951,2	1000	24,8	17,5	11	5,1
ГППВ ₂	27,0	800,8	850,8	900,8	950,8	1000	24,9	17,5	11	5,2
ГППВ ₃	67,5	799,8	849,8	899,8	949,8	1000	25,0	17,7	11,1	5,3
ГППВ ₄	135	798,1	848,1	898,1	948,1	1000	25,3	17,9	11,3	5,5

4.4.2. Рентабилност при образци от глина, пепел от ТЕЦ и въглища. Експеримент 2

В **Експеримент 2**, с участие на пепелта в количества (60; 50; 40; 30)% в смесите с глина (20; 30; 40; 50)% и въглища 20%, рентабилността се изменя от 13,96 до 80,8% (**Табл. 62**).

Най-висока рентабилност е получена при ГППВ₁ 80,18% (60% участие на пепелта) до 37,46% при ГППВ₄ (при спичане на 900°C). Индексът на изменение на рентабилността потвърждава положителният ефект от пепелта, като нарастването ѝ 2 пъти (от 30% на 60%), води до увеличаване на рентабилността средно 3 пъти.

Таблица 62. Разходи, приходи и рентабилност на термоустойчиви материали от Експеримент 2 - глина, пепел от ТЕЦ и въглища.

Рецептурен състав глина, пепел, въглища. Пепел, kg в 1 тон, според mass%		Общо разходи за материали и спичане, лв./тон.				При- ходи	Рентабилност, %			
Със- тави	Пе- пел	900 °C	950 °C	1000°C	1050°C	лв./тон	900 °C	950 °C	1000°C	1050°C
ГПВ ₁	600	555	605	655	705	1000	80,18	65,29	52,67	41,84
ГПВ ₂	500	612,5	662,5	712,5	762,5	1000	63,27	50,94	40,35	31,15
ГПВ ₃	400	670	720	770	820	1000	49,25	38,89	29,87	21,95
ГПВ ₄	300	727,5	777,5	827,5	877,5	1000	37,46	28,62	20,85	13,96

4.4.3. Рентабилност при образци от глина и пепел от ТЕЦ. Експеримент 3.

Рентабилността нараства и при **Експеримент 3** - шихти от пепел и глина, като варира от 24,2% до 135,3% (**Табл. 63**).

При технологично оптималния състав ГП₃ (60% участие на пепел и 40% глина) рентабилността е 24,2%, което се класифицира като висока рентабилност, пред вид стандартната рентабилност от 7% до 18% в производствените предприятия [197] и предопределя приложението на рецептурния състав в реално производство.

Таблица 63. Разходи, приходи и рентабилност на термоустойчиви материали от Експеримент 3 – глина и пепел от ТЕЦ.

Рецептурен състав на смеси от глина и пепел, в 1 тон, според mass%.			Общо разходи за материали и спичане, лв./тон				При- ходи	Рентабилност, %			
Сме- си	Гли- на	Пе- пел	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	лв./тон	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
П	0	1000	425,0	475,0	525,0	575,0	1000	135,3	110,5	90,5	73,9
ГП ₁	100	900	482,5	532,5	582,5	632,5	1000	107,3	87,8	71,7	58,1
ГП ₂	200	800	540,0	590,0	640,0	690,0	1000	85,2	69,5	56,3	44,9
ГП ₃	400	600	655,0	705,0	755,0	805,0	1000	52,7	41,8	32,5	24,2

4.4.4. Рентабилност при огнеупорни материали от алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ.

Положително влияние и висока рентабилност е получена и при включването на пепел от ТЕЦ в смеси с алуминиева шлака при производството на огнеупорни материали.

При включване на пепел от ТЕЦ (0; 10; 20; 30; 40; 50)% в смеси с алуминиева шлака (50; 60; 70; 80; 90; 100)%, рентабилността се изменя от 29,4 до 69,2% (**Табл. 64**). При тези смеси най-висока рентабилност е получена при изпичане до 1200°C при всички нива на участие на пепел от ТЕЦ в съставите.

Рентабилност от 37,9% при оптималния технологичен състав М₁ (10% пепел при 1500°C) и рентабилност от 59,4% при М₄ (40% пепел при 1300°C) превишава нормата за рентабилност в бранша от 2 до 4 пъти [197].

Таблица 64. Разходи, приходи и рентабилност на огнеупорни материали от Алуминиева шлака и пепел от ТЕЦ.

Рецептурен състав шлака, пепел в 1 тон, според mass%.			Общо разходи за материали и изпичане при съответните температури, лв./тон					Приходи	Рентабилност, %				
Състави	Шлака	Пепел	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C	лв./тон	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
М ₀	1000	-	650,0	700,0	750,0	800,0	850,0	1100	69,2	57,1	46,7	37,5	29,4
М ₁	900	100	647,5	697,5	747,5	797,5	847,5	1100	69,9	57,7	47,2	37,9	29,8
М ₂	800	200	645,0	695,0	745,0	стопено		1100	70,5	58,3	47,7		
М ₃	700	300	642,5	692,5	стопено			1100	71,2	58,8			
М ₄	600	400	640,0	690,0	стопено			1100	71,9	59,4			
М ₅	500	500	637,5	стопено				1100	72,5				

4.4.5. Рентабилност при производството на гранули.

При участие на 100% пепел от ТЕЦ в смес с глинен шликер (2,5; 3,5; 4,5; 5,5)%, (представени в таблицата в kg/тон), се получават гранули с рентабилност от 21,74 до 30,00% (**Табл. 65**). Получената рентабилност е достатъчно висока, което обуславя използване на всеки от съставите, както и комбинация между тях в зависимост от конкретните параметрични изисквания за гранулометричен състав на сборната гранулатна маса. Приложният аспект е за аериране на преуплътнени почви в земни рекултивации при които се изисква якост на натиск от порядъка на 0,1 МПа, която се постига в изследването на определен състав 5-20mm и количество 4,5% от 65% воден разтвор на глинен шликер.

Таблица 65. Разходи, приходи и рентабилност на гранули Експеримент 1: 100% Пепел от ТЕЦ + 65% Глинен шликер.

Рецептурен състав на Експерименталните маси, в 1 тон, според mass%.			Общо разходи, лв./тон Материали и сушене при 300°C	Приходи от продажба, лв./тон	Рентабилност, %
Състави	Пепел 100%, kg	65% Глинен шликер, kg			
1	1000	25	200	260	30,00
2	1000	35	210	270	28,57
3	1000	45	220	280	27,27
4	1000	55	230	280	21,74

Подобна тенденция на намаляване на рентабилността е получена и при производство на гранули с участие на пепел 100% и 20%-тен воден разтвор на Лаксин в количество (1; 2; 3; 4)% (в таблицата е представен в килограми). При тази рецептура рентабилността намалява от 38,67% до 28,89% с увеличаване количеството на Лаксина от 1 до 4% (Табл. 66).

Таблица 66. Разходи, приходи и рентабилност на гранули Експеримент 2: 100% Пепел + 20% воден разтвор на Лаксин.

Рецептурен състав на Експерименталните маси, в 1 тон, според mass%.			Общо разходи, лв./тон. Материали и сушене при 300°C	Приходи, лв./тон	Рентабилност, %
Състави	Пепел 100%	20%-тен воден разтвор на Лаксин			
1	1000	10	187,5	260	38,67
2	1000	20	200	270	35,00
3	1000	30	212,5	280	31,76
4	1000	40	225	290	28,89

Нормална рентабилност при производствени процеси е в границите от 7% до 18% според класификатор, утвърден в икономическата литература [197] и в порядъка на 30% при търговски операции.

В зависимост от избрания режим на получаване на гранули, най-ниската рентабилност в трети експеримент е 20,00% при максимална концентрация на $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ от 3% (Табл. 67).

**Таблица 67. Разходи, приходи и рентабилност на гранули Експеримент 3:
(100% Пепел от ТЕЦ + 1% от 20% разтвор на Лаксин + Na₅P₃O₁₀).**

Рецептурен състав на опитните маси, kg, според mass%					Разходи за сушене, 300°C, лв.	Разходи за изпичане, лв.	Общо разходи, лв	Приходи от продажба	Рентабилност, %
Състави	Пепел 100%	20%-тен воден разтвор на „Лаксин“	Натриев триполифосфат Na ₅ P ₃ O ₁₀	65% Глинен шликер, kg	300°C	1175°C			
1	1000	10	-	-	150		187,5	260	38,67
2	1000	10	10	-	150		250	320	28,00
3	1000	10	20	-	150		312,5	380	21,60
4	1000	10	30	-	150		375	450	20,00
5	1000	-	-	45		400	470	600	27,66

При определяне на икономическата значимост и перспективите за приложението на отпадната пепел от ТЕЦ трябва да се отчете пряката и косвена ефективност.

Пряката ефективност се измерва според условности, свързани с всеки конкретен производител.

Косвената ефективност се формира от необходимостта за изразходване на средства за съхраняване (депониране) на пепелта от ТЕЦ в депа за отпадъци, които следва да отговарят на държавни и европейски нормативни актове.

Изграждането и поддържането на депа за съхранение на пепелните отпадъци от ТЕЦ е свързано със значителни инвестиционни разходи, които ще бъдат спестени при трансформиране на пепелта от ТЕЦ от отпадък в суровина.

При влагане на отпадна пепел от ТЕЦ в производство на полезни продукти, се осъществява вариант на техническа (производствена) ефективност на Парето, тъй като се постига производство на изделия с възможно най-малко използване на скъпи и изчерпаеми ресурси (ползват се отпадъци).

Измерването на ефективността включва оценка на стойността на продукта на изхода, отнесен към вложените ресурси, с отчитане и на извънпроизводствените разходи [191].

Вложената отпадна пепел или т. нар. „нулев разход за ресурс“, осигурява стратегическо предимство, както на ТЕЦ, така и на производителите на строителни, огнеупорни и гранулирани изделия, които осъществяват практическа кръгова икономика в промишлен мащаб [192].

ГЛАВА VI. ПРИНОСИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Проведените изследвания, получените резултати и извършените анализи дават основание да бъдат определени следните основни приноси в дисертационния труд:

6.1. НАУЧНИ ПРИНОСИ

6.1.1. За първи път у нас е извършено такова широкообхватно и задълбочено научно изследване относно масово приложение на отпадна пепел от ТЕЦ (самостоятелно и като добавка) в качеството на суровина за производството на керамични изделия в три продуктови направления - строителна, техническа и инертна керамика, определяне на основни по стандарт свойства на получените продукти и на рентабилността от използване на пепелта в тези продукти.

6.1.2. Чрез SEM и XRD е доказано влиянието и синергичният ефект на повишеното съдържание на Fe_2O_3 и TiO_2 в шихтите за строителна керамика с участие на пепел от ТЕЦ върху процеса на пълна кристализация на аморфната фаза при изпичане на керамичните изделия от тези шихти.

6.2 НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

6.2.1. Установени са корелационните зависимости между процентното съдържание на пепелта от ТЕЦ в рецептурните състави и основните физикохимични показатели на получените керамични материали.

6.2.2. Разработени са регресионни уравнения и графични регресионни модели за определяне на основните показатели на синтезираните керамични материали в зависимост от количеството на пепел от ТЕЦ в тях съгласно стандартите за такива материали и чрез индекса на изменение е създадена възможност за разработване на рецептурни състави по зададени показатели.

6.3 ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

6.3.1. Доказана е възможността за оползотворяване на пепел от ТЕЦ и положителното ѝ влияние върху физикохимичните показатели на продуктите при производството на термоустойчиви тухли, огнеупорни керамични материали и гранули в изследваните обхвати на разработените продукти.

6.3.2. Разработени са значителен брой състави във всяко от изследваните продуктови направления - строителна керамика, техническа керамика и инертни гранулати. Установено е оптималното съотношение на изходните суровини: глина, пепел от ТЕЦ, пясък и въглища, като показателите на получените образци удовлетворяват и надвишават нормите на проучените европейски и български стандарти за качество на такива изделия.

6.3.3. Отработена е технологията за получаване на строително-керамични изделия, огнеупорни продукти и гранули с участието на вариращи количества пепел от ТЕЦ, установени са измененията в специфичните физикохимични и якостни характеристики на продуктите под влиянието на дяловото участие на пепелта като компонент в рецептурите при определени температури на изпичане, и са установени оптимални решения за начина на масово приложение на получените продукти.

6.3.4. Доказана е рентабилността и икономическата значимост от включване на отпадна пепел от ТЕЦ при производството на термоустойчиви тухли, огнеупорни материали и гранули, и възможностите за включване на пепелта от ТЕЦ в различни

рецептурни състави за строителни, изолационни и други цели. Разкрити са практическите аспекти за ефективно оползотворяване и превръщане на пепелта от ТЕЦ от отпадък в производствен ресурс, което обуславя икономическата значимост на процеса.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

А) Статии в международни списания:

1. Koruderlieva, S., **Enev, N.**, Kolchakova, G., Ivanova, M., Waste aluminium slag and fly ash from power plants – materials for refractory industry, Journal of Environmental Protection and Ecology, 2017, Book 3, p.978–984 , ISSN 1311-5065, (*Imp. Factor 0.774*).

Б) Публикации в издания с научно рецензиране в Р. България:

2. Kolchakova, Ganka, **Nikolay Enev**, Snejana Koruderlieva, Milena Ivanova. Study on the possibility to utilize ashes from thermal power station for the production of construction ceramic materials. Annual of Assen Zlatarov university, Burgas. Bulgaria, 2017 volume XLVI, p. 28-30, ISSN 1312-1359.

3. Kolchakova, Ganka, **Nikolay Enev**, Milena Ivanova, Snejana Koruderlieva. Study of the granulation of fly ash from thermal power stations. Annual of Assen Zlatarov university, Burgas. Bulgaria, 2018, volume XLVII (1), p 41-43, ISSN 2603-3968.

4. **Enev, Nikolay**. Utilization of ashes from thermal power stations-necessity - problems, achievements, perspectives. Journal Announcements of Union of Scientists-Sliven, 2018, volume 33(1), p.70-81, ISSN13112864.

5. **Николай Енев**. Корелационни и регресионни зависимости между състава и физикохимичните характеристики на керамични материали (тухли) произведени с участие на българска лигнитна пепел от ТЕЦ. Известия на съюза на учените-Сливен. 2020, том 35 (1), стр. 12-20, ISSN 1311 2864.

ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

2. БДС EN ISO 10545 - 3:2018; - 4:2019; - 9:2014 ; -12: 1999/Поправка 2:2016; - 13:2017.

3. БДС EN 993- -12:2004;-6:2018.

4. БДС 1942-1983/преработен 1986, действащ заедно с БДС EN 1094-2:2003 (en).

5. БДС 14175-86.

6. БДС EN ISO 23145-1:2016.

27. Министерство на икономиката и енергетиката. Методически указания за обследване на енергийна ефективност в промишлени системи. Агенция по енергийна ефективност. 2005г.

46. Agusta, H. F. N. Nisya, et al. Granulation of coal fly ash by using different types of granule agents, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 65- 012023, 2017.

53. Balakrishnan, B., A. Awal., Mechanical properties and thermal resistance of high volume fly ash concrete for energy efficiency in building construction. Key engineering materials, vol. 678, p 99-108, 2016, ISSN:1662-9795.

182. <https://standards.iteh.ai/catalog/ics/25.220.50>

183. https://www.wienerberger.bg/content/dam/wienerberger/bulgaria/marketing/documents-magazines/brochures/BG_MKT_DOC_Catalogue_Porotherm_2017.pdf

184. <https://www.conex.net/nc8/2020/bg/69.html>

185. https://nauka.offnews.bg/news/Nauki-za-Zemiata_15/Svetat-privarshva-piasaka-Da-chakame-li-piasachni-vojni_93265.html

188. <https://www.astm.org/Standards/C618.htm>

191. https://www.unwe.bg/uploads/ResearchPapers/Research%20Papers_vol2_2012_No3_D%20Kopeva,%20S%20Madzharova,%20N%20Nikolova.pdf
192. <https://www.europarl.europa.eu/news/bg/headlines/priorities/namaliavane-na-otpadtsite/20170120STO59356/krghova-ikonomika-novi-tseli-na-es-za-retsiklirane>
193. <https://store.fmi.uni-sofia.bg/fmi/contmech/kmarkov/Model/mm-stud02.pdf>
195. <https://mmu2.uctm.edu/depts/mcm/.pdf>
197. https://www.bg-ikonomika.com/2010/11/41_22.html
198. https://www.researchgate.net/publication/318767920_Construction_ceramics_from_ore_dressing_waste_in_Murmansk_region_Russia
213. <https://www.seea.government.bg/documents/Naredba%207.pdf>

SUMMARY

APPLIED ASPECTS OF TPP ASHES

During the production of electricity from coal, an issue that needs to be precisely managed are the huge amount of ashes. When they are regardless placed and disposed with no ecological measure applied, they pollute ecosystems, affect health, destroy arable lands. Ashes to be ecologically disposed is expensive process and it requires complex measures that are difficult to be followed and, in some situations, it may cause lower completeness to energy producer or even increase electricity price. Notice all these negatives it is essential to look at new alternatives and find solutions to turn waste ash into raw material for the production of various products. The dissertation aim is to explore the possibilities of using waste TPP's ash as a raw material in three directions as created various mixtures with content: (clay, ash, sand and coal), for refractory bricks and insulations in mixture: (ash, aluminium slag) and for granulates: (ash, clay, Laxin, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). In the mixtures, the ash is involved with variable percentage. The samples are sintered at different temperatures with a range of 900°C to 1600°C.

The results shows that various ceramic details can also be produced from a mixture consisting clay (0% - 40%) and ash (100% - 60%) only. While reducing ash concentration from 100% to 60%, the Volume apparent density ρ (kg/m^3) decreases and Water absorption (WA,%) and Porousness (Ppr, %) increases. Between WA,% with (Ppr,%) has a high correlation level valued at $r=0,993^{***}$. Mixtures with ash, in WA,%, increases pressure strength and bending strength as well as frost resistance comply with the applicable international standards adopted in European Union and Bulgaria. With an increase of ash (60% - 100%) in mixtures with clay (10% - 40%), the strength of pressure increases 3-4 times and bending strength (2 times) is increased as well. Frost resistance is increased also. The addition of ash (10-50) mass%, to the aluminum slag improves the sintering. The sample shows an equal measure with the pure Al slag, at temperatures about 200°C lower that affect directly the technological and economical parameters. The developed regression equations and graphical models allow to determine the physical characteristics of the patterns obtained by the ash percentage. In production of granules of ash 100%, the addition of 65% clay extract in the amount of up to 4,5% and 20% aqueous solution of Laxin – in the amount of (1; 2; 3)% increases the yield of granules. The addition of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in an amount of 1% to 3% increases the yield and quality of granules.

The inclusion of TPP ash in various mixtures for the production of ceramic materials in all studied directions are an effective process with high profitability that determine practical applicability of these methods. Comparison with branch profitability shows 2-5 times higher value of norm, which determine further investments in these activities. All this provide economical value that is available when ash is reused, rather than disposed.