

К. х. н. **М. Х. Руми** (✉), **Ш. К. Ирматова**, к. т. н. **Ш. А. Файзиев**, **Э. М. Уразаева**,  
**Э. П. Мансурова**, **М. А. Зуфаров**

*Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце»  
АН Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан*

УДК 666.762.1:662.613.1].001.891.5

## ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЫ-УНОСА ТЭС

Проведены исследования по использованию золы-уноса ТЭС в массах на основе шамотного наполнителя и глинистого связующего для получения керамических алюмосиликатных материалов разного назначения. Установлено, что свойства керамических материалов зависят от соотношения глина-связка : зола. Установлены область концентрации золы в шихте и температура обжига образцов, определяющие свойства конечного продукта, что позволяет получать материалы кажущейся плотностью 1,06–1,47 г/см<sup>3</sup> с пределом прочности при сжатии 4–23 МПа.

**Ключевые слова:** *алюмосиликатные материалы, зола-унос ТЭС, шамот, плотность, прочность.*

### ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом использование промышленных отходов приобретает все большее значение. Отходы сжигания угля на ТЭС являются одними из наиболее востребованных и широко применяются для получения как бетонов благодаря их вяжущим свойствам [1, 2], так и масс для изделий на глинистом сырье [3–5]. Известно, что химический и минеральный составы золы могут сильно меняться в зависимости от вида и состава несгораемой минеральной части угля и условий его сжигания [6].

Настоящее исследование проведено с целью расширения области использования золы-уноса Новоангреновской ТЭС, в частности для получения керамических алюмосиликатных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовый состав золошлаковых отходов определяли на дифрактометре ДРОН-УМ-1 (Cu K<sub>α</sub>-излучение), физико-технические характеристики — по стандартным методикам в соответствии с требованиями нормативно-технических документов (ГОСТ 2409–2014 и ГОСТ 5402–91), химический состав — стандартными методами аналитической химии.

Фракционный состав золошлаковых отходов показан на рис. 1.

Зола-унос (далее зола) составляет основную часть (~85 мас. %) и по химическому составу относится к кислым золам. Химический состав золы, мас. %: SiO<sub>2</sub> 51,25, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25,34, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sub>общ</sub> 3,28, CaO 3,08, MgO 1,21, TiO<sub>2</sub> 0,19, Na<sub>2</sub>O 4,04, K<sub>2</sub>O 3,01, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,12, MnO 0,05, SO<sub>3</sub> <sub>общ</sub> 3,09, H<sub>2</sub>O 1,16, CO<sub>2</sub> <2,0; Δm<sub>прк</sub> 8,40. Известно, что важной характеристикой золы служит алюмосиликатный модуль SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являющийся геохимическим признаком состава расплава, из которого она образуется [7]. Алюмосиликатный модуль исследуемой золы составляет 2,02 и входит в диапазон значений SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,00–1,77, который, согласно классификации Б. Мейсона [8], имеют каолиновые глины. Алюмосиликатный модуль различных глинистых материалов Ангреновского месторождения, применяемых в составах керамических масс, составляет 1,68–2,49. Кроме того, зола содержит большое количество

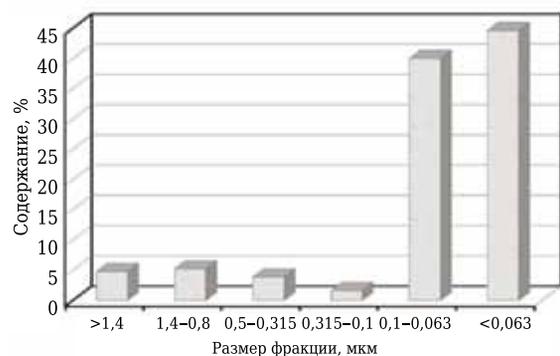


Рис. 1. Фракционный состав золошлаковых отходов

✉  
М. Х. Руми  
E-mail: marinarumi@yandex.ru

щелочных оксидов, оксид кальция и серу. Это обусловлено присутствием в буром угле минеральных примесей [9], которые наряду с каолином участвуют в формировании золы.

Показатель плавкости  $M = (SiO_2 + Al_2O_3) / (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$  исследуемой золы равен 5,7, что позволяет отнести ее к группе зол с температурой размягчения 1350–1450 °С [10, 11]. Содержание оксидов кремния и алюминия достаточно велико, что повышает вязкость расплава и может способствовать образованию микросфер с тонкими стенками [7]. Однако анализ внешнего вида золы показал, что большая их часть представлена слабо спеченными частицами неправильной формы, а количество тонкостенных микросфер невелико.

Фазовый состав золы представлен стеклофазой, а также кристаллическими фазами в виде α-кварца, муллита, кристобалита и кальцита (рис. 2). После обжига при 1280 °С количество α-кварца уменьшается. Основными кристаллическими фазами являются муллит, кристобалит и плагиоклазы ряда альбит  $NaAlSi_3O_8$  – анортит  $CaAl_2Si_2O_8$ . При дальнейшем повышении температуры обжига до 1330 °С отмечаются уширение и уменьшение интенсивности линий плагиоклаза.

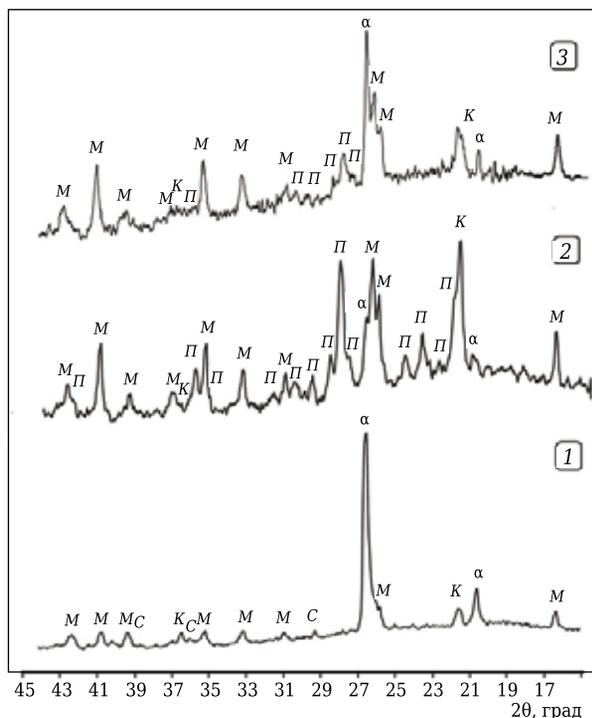


Рис. 2. Дифрактограммы золы: исходная зола (1) и после обжига при 1280 (2) и 1330 °С (3): М — муллит; С — кальцит; К — кристобалит; α — α-кварц; П — плагиоклаз

При подготовке составов шихты помимо золы ТЭС использовали сырьевые материалы Ангренского месторождения Узбекистана: шамот из обогащенного первичного каолина марки АКС-30 и углистую каолинитовую глину в качестве связующего (см. таблицу). Были подготовлены и исследованы два состава образцов: без добавки и с выгорающей добавкой. В качестве выгорающей добавки использовали кокс следующего фракционного состава, %: фракции 1,4–0,8 мм 16, 0,8–0,5 мм 14, 0,4–0,1 мм 20, мельче 0,1 мм 10. Кокс вводили сверх 100 % массы в количестве 30 мас. %. Образцы получали полусухим прессованием под давлением 10 МПа и обжигали при 1280 и 1350 °С.

Усадка образцов без добавки, обожженных при 1280 °С, составляет 2,9–6,1 %, при введении выгорающей добавки уменьшается до 2,0–3,5 %, а при повышении температуры обжига образцов до 1350 °С увеличивается в 2,0–2,5 раза (до 8,7–12,9 %). На рис. 3 показаны свойства полученных керамических образцов.

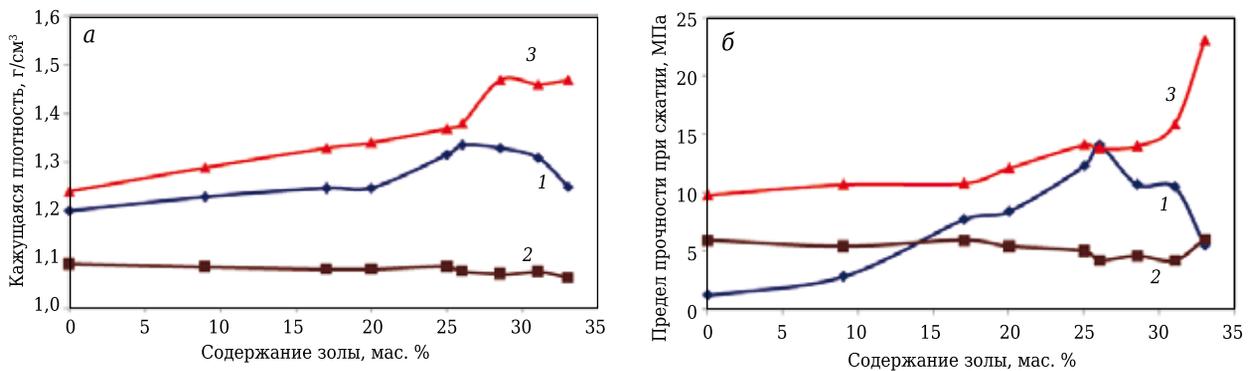
При температуре обжига 1280 °С у образцов, не содержащих выгорающую добавку, в области составов с 25–30 мас. % золы отмечается перегиб на кривых 1 (см. рис. 3, а, б). Введение в состав образцов кокса при той же температуре обжига приводит к ухудшению характеристик, причем существенного изменения их значений при увеличении содержания золы не наблюдается (см. рис. 3, а, б, кривые 2). Повышение температуры обжига образцов до 1350 °С приводит сначала к постепенному увеличению их плотности и прочности (содержание золы до 28,5 мас. %), а затем к ускоренному росту прочности, особенно у образцов с 33 мас. % золы (от 14–16 до 23 МПа) при сохранении кажущейся плотности на уровне 1,46–1,47 г/см<sup>3</sup> (рис. 3, кривые 3).

Результаты рентгенофазового анализа образцов, обожженных при 1280 °С, показали присутствие в них муллита, кристобалита, α-кварца и плагиоклаза. Во всех образцах с коксом, обожженных при 1350 °С, отмечено изменение фазового состава: линии плагиоклаза отсутствуют, кристаллические фазы представлены кристобалитом и муллитом.

Можно предположить, свойства образцов без выгорающей добавки определяются прежде всего соотношением глина : зола в шихте. При температуре обжига 1280 °С с увеличением содержания золы до 28,5 мас. % наблюдается постепенное нарастание прочности и плотности, что обусловлено в основном спеканием глинистой составляющей, активизирующимся в при-

**Состав шихты для получения керамических материалов**

Компонент	Содержание компонента, мас. %								
Шамот	60	55	50	48	46	44	43	41	40
Глина	40	36	33	32	30	29	28,5	28	27
Зола	–	9	17	20	25	26	28,5	31	33



**Рис. 3.** Кажущаяся плотность (а) и предел прочности при сжатии (б) образцов без выгорающей добавки, обожженных при 1280 °С (1), и с выгорающей добавкой, обожженных при 1280 (2) и 1350 °С (3)

сутствии ограниченного количества зольного компонента. Изменение хода кривых происходит, когда количество золы становится преобладающим, что при этой температуре обжига приводит к уменьшению кажущейся плотности и прочности. Такое поведение может быть связано с увеличением в образце количества плагиоклаза, поскольку образование щелочных и щелочноземельных алюмосиликатов происходит с увеличением объема [12]. Отсутствие влияния золы на свойства образцов с выгорающей добавкой, обожженных при 1280 °С, связано с превалирующим влиянием сформировавшейся пористой структуры, при которой изменение содержания какого-либо компонента шихты в изученном диапазоне не влияет на спекание материала.

Изменение свойств образцов с выгорающей добавкой при повышении их температуры обжига до 1350 °С является результатом сложных процессов, происходящих в многокомпонентной системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ . Рост плотности и прочности образцов как при повышении температуры их обжига от 1280 до 1350 °С, так и при увеличении содержания золы в шихте может быть обусловлен образованием жидкой фазы [13], а также кристаллизацией эвтектик в системах  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (1345 °С),  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (1050 °С) [1, 14, 15]. Уменьшение плотности образцов, содержащих 31–33 мас. % золы, может свидетельствовать о частичном изменении характера пористости с открытой на закрытую.

**Библиографический список**

1. Пат. 2479518 С1 Российская Федерация. Сырьевая смесь для производства легкого заполнителя бетонов (пенозола) / Кутолин В. А., Широких В. А. ; патентообладатель — учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН (Институт геологии и минералогии СО РАН, ИГМ СО РАН) ; заявл. 13.09.2011 ; опубл. 20.04.2013, Бюл. № 11. <https://patents.google.com/patent/RU2479518C1/ru>.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Результаты исследований показали, что введение продуктов сжигания угля в виде золы в состав шихты на основе шамотного наполнителя и глинистого связующего позволяет получить алюмосиликатные керамические материалы, обладающие необходимым сочетанием их плотности и прочности. Свойства керамических материалов зависят от соотношения глина-связка : зола, влияющего на их фазовый состав и структуру.

Количество вводимой золы определяется требованиями к алюмосиликатным материалам и технологическими условиями их получения. При концентрации золы 17–33 мас. % возможно получение материалов кажущейся плотностью 1,24–1,34 г/см³ с пределом прочности при изгибе 7–15 МПа при температуре обжига 1280 °С. Легковесные материалы, полученные при этой же температуре с использованием выгорающей добавки, обладают стабильными характеристиками (кажущаяся плотность 1,06–1,08 г/см³, предел прочности при сжатии 4,2–5,9 МПа) в широком интервале концентраций добавки.

В массах для теплоизоляционных изделий, обжигаемых при 1350 °С, количество золы не должно превышать 10 мас. % для сохранения кажущейся плотности изделий не более 1,3 г/см³ (согласно требованиям нормативных документов). Увеличение содержания золы до 33 мас. % позволяет получать керамические материалы с высоким пределом прочности при сжатии (до 23 МПа) при их кажущейся плотности 1,47 г/см³.

2. Урханова, Л. А. Высокопрочный бетон с использованием золы-уноса и микрокремнезема / Л. А. Урханова, В. Е. Розина // Вестник Иркутского гос. техн. ун-та. — 2011. — № 10. — С. 97–100. <https://cyberleninka.ru/article/n/vysokoprochnyy-beton-s-ispolzovaniem-zoly-unosy-i-mikrokremnezema>.

3. Вакалова, Т. В. Теплоизоляционные керамические материалы с нанопористой структурой, изготовленные с использованием золосодержащих отходов ТЭЦ

/ Т. В. Вакалова, Т. А. Хабас, И. Б. Ревва, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 6–11.

4. **Козлов, А. В.** Изучение свойств золы-уноса Новочеркасской ГРЭС и поиск области ее применения / А. В. Козлов, Д. А. Захаров, О. И. Животков // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. — 2018. — № 7. — С. 12–17. <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-svoystv-zoly-unosa-novocherkasskoy-gres-i-poisk-oblasti-ee-primeneniya>.

5. **Абдрахимов, В. З.** Исследование теплопроводности теплоизоляционных материалов из отходов топливно-энергетической промышленности без применения природных традиционных материалов / В. З. Абдрахимов, Д. Ю. Денисов, А. В. Колпаков // Научно-методический электронный журнал «Концепт». — 2013. — Т. 3. — С. 1051–1055. <https://e-koncept.ru/2013/53213.htm>.

6. **Фоменко, Е. В.** Состав и строение оболочки алюмосиликатных микросфер золы-уноса, образующихся от сжигания экибастузского угля / Е. В. Фоменко, Н. Н. Аншиц, Н. Г. Васильева [и др.] // Химия твердого топлива. — 2016. — № 4. — С. 34–43. [https://www.researchgate.net/publication/305785282\\_Sostav\\_i\\_stroenie\\_obolocki\\_alumosilikatnyh\\_mikrosfer\\_zoly-unosa\\_obrazuushisa\\_ot\\_szigania\\_ekibastuzskogo\\_ugla](https://www.researchgate.net/publication/305785282_Sostav_i_stroenie_obolocki_alumosilikatnyh_mikrosfer_zoly-unosa_obrazuushisa_ot_szigania_ekibastuzskogo_ugla).

7. **Верещагина, Т. А.** Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства / Т. А. Верещагина, Н. Н. Аншиц, И. Д. Зыкова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. — 2001. — № 9. — С. 379–391. <https://docplayer.ru/29174049-Poluchenie-cenosfer-iz-energeticheskikh-zol-stabilizirovannogo-sostava-i-ih-svoystva.html>.

8. **Мейсон, Б.** Основы геохимии / Б. Мейсон ; пер. с англ. ; 3-е изд. (1966, США). — М. : Недра, 1971. — 312 с. <http://www.geokniga.org/books/10676>.

9. **Тагаев, И. А.** Теоретические и практические аспекты изучения ангреноского бурого угля как возможного материала для получения сорбентов / И. А. Тагаев, С. К. Очлова, М. Ю. Бойхонова [и др.] // Моло-

дой ученый. — 2018. — № 23. — С. 13–18. URL <https://moluch.ru/archive/209/51313/>.

10. **Левит, И. М.** Керамический кирпич с золой от сжигания осадков сточных вод : дис. ... канд. техн. наук / Левит И. М. — Красково, 2003. <http://tekhnosfera.com/keramicheskij-kirpich-s-zoloy-ot-szhiganiya-osadkov-stochnyh-vod#ixzz6HmaXrUB5>.

11. **Васильков, С. Г.** Использование зол ТЭС в производстве керамических стеновых изделий и пористых заполнителей / С. Г. Васильков, М. П. Элинзон, М. Г. Лундина. — М. : Изд-во ВНИИЭСМ, 1972. — 86 с.

12. **Перепелицын, В. А.** Щелочестойчивость огнеупорных бетонов : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (Москва, 19–20 апреля 2018 г.) / В. А. Перепелицын, М. Н. Дунаева // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 48, 49.

13. **Кащеев, И. Д.** Спекание керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (Москва, 19–20 апреля 2018 г.) / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 15.

14. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, А. И. Бойкова. — Л. : Наука, 1972. — 448 с. <http://www.geokniga.org/books/8099>.

15. **Кхин, Маунг Сое.** Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ ,  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ ,  $MgO-SiO_2$ ,  $Al_2O_3(MgO)-MgO-SiO_2$  : дис. ... канд. техн. наук / Кхин Маунг Сое. — М., 2019. [https://diss.mucltr.ru/media/autorefs/2019/06/2Автореферат\\_К\\_М\\_С.pdf](https://diss.mucltr.ru/media/autorefs/2019/06/2Автореферат_К_М_С.pdf). ■

Получено 30.03.2020

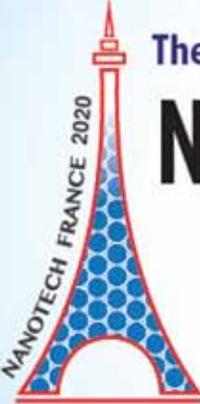
© М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова,  
Ш. А. Файзиев, Э. М. Уразаева,  
Э. П. Мансурова, М. А. Зуфаров, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## Международная конференция и выставка «Нанотехнологии Франции»

24–26 июня 2020 г.

Париж, Франция



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition

# NANOTECH FRANCE 2020

24 - 26 June 2020 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

[www.setcor.org/conferences](http://www.setcor.org/conferences)