

Д. т. н. **Т. В. Вакалова**¹ (✉), д. т. н. **Т. А. Хабас**¹, к. т. н. **И. Б. Ревва**¹,
к. т. н. **И. А. Павлова**²

¹ ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.766:662.613.1

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ТЭЦ

Установлено, что порообразующее действие золы и зольных микросфер в композициях с глинистыми породами обусловлено как особенностями строения (присутствием полых частиц сферической формы) и состава самих зольных компонентов (наличием остаточного топлива в золе), так и физико-химическими процессами в системах глина – зола и глина – зольные микросферы, препятствующими усадке при спекании (процессы синтеза анортита и муллита, протекающие с увеличением молярного объема).

Ключевые слова: техногенные отходы, золошлаковые отходы, зола-унос, зольные микросферы, обжиг, структурообразование, порообразование, распределение пор, прочность.

Стремительное развитие промышленного и гражданского строительства обуславливает необходимость увеличения производства экологически чистых, конкурентоспособных и недорогих теплоизоляционных керамических материалов. В условиях сокращения запасов природного сырья и необходимости утилизации промышленных отходов актуально создание керамических материалов с использованием вторичных ресурсов, в том числе: твердых золосодержащих отходов от сжигания углей ТЭС и ГРЭС (золошлаковых отходов, золы-уноса и зольных микросфер), рисовой шелухи и других растительных остатков, биомассы, текстильных отходов. Источники золы определяются местными ресурсами. В мировой практике зольные отходы применяются чаще всего при изготовлении пористого легкого бетона, реже для получения теплоизоляционного керамического материала [1–4].

Материалы с золой-уноса от сжигания углей считаются экологически чистыми и подходят для изготовления строительных материалов. Разрабатываются новые виды теплоизоляционных материалов с введением в качестве одного из компонентов угольной золы-уноса. При этом применяются различные технологии формования изделий — от прессования до литья. Спеченные теплоизоляционные материалы пористо-

стью от 86,3 до 94,5 об. % имеют очень низкую теплопроводность (0,0511 Вт/(м·К)), но невысокую прочность — предел прочности при сжатии от 0,43 до 1,01 МПа [5–7].

При использовании угля определенного бассейна зола-унос характеризуется достаточно стабильным химическим составом, что дает возможность прогнозировать качество керамических материалов, получаемых с ее применением.

Другим отходом при сжигании угля на ТЭС являются зольные микросферы — легкая фракция из расплавленных алюмосиликатов, наполненная смесью газов. В случае удаления золы мокрым способом микросферы вследствие их низкой плотности образуют на водной поверхности отстойника плавающий слой, который легко собирается и удаляется.

За рубежом зольные микросферы из твердых отходов сжигания углей извлекаются тысячами тонн в год. Ими можно заменить такие минералы, как глина, тальк, карбонат кальция, кремнезем, а также искусственно получаемые сферы, требующие более дорогостоящего производства [8, 9]. Установлено, что микросферы из золы могут успешно применяться в теплотехнике, строительстве, производстве пластмасс, металлургии и других отраслях промышленности [10–12]. Их ценность определяется структурой и составом. Представляя собой совершенные сферические полые образования, они обладают всеми качествами идеального заполнителя различных композиционных материалов [10, 11]. Но, как следует из анализа опубликованных данных, применение таких материалов требует тщательной про-



Т. В. Вакалова
E-mail: vakalova@mail.ru

работки технологии. В качестве отрицательных факторов исследователями отмечаются чувствительность материалов к влажности воздуха, при повышении которой увеличивается теплопроводность, и неудовлетворительные прочностные характеристики. Отмечается также снижение прочности с увеличением количества ценосфер [8, 9], что закономерно, учитывая их высокую хрупкость. При повышении температуры спекания прочность материала повышается, но при высокой температуре, по нашему мнению, это может быть следствием образования расплава. Потеря объема микросфер при этом может привести к повышению теплопроводности. В этом случае ценосферы могут быть рассмотрены в основном как спекающая или реакционная добавка при получении пористой керамики.

Имеющийся на данный момент опыт промышленного использования подобных техногенных продуктов при изготовлении строительных материалов свидетельствует о том, что эти продукты могут не только играть роль корректирующих и вспомогательных добавок, но и применяться в качестве основного сырья для производства керамических и силикатных строительных материалов [12–14].

Очевидно, что упрочнение композиционного материала без потери им теплоизоляционных свойств может быть обеспечено подбором соответствующей матрицы и исследованием процессов структурообразования, протекающих при термообработке. В связи с этим данная работа посвящена исследованию формирования высокопористой структуры керамических материалов для промышленной теплоизоляции, при изготовлении которых используются техногенные компоненты с собственным высокопористым строением — золосодержащие отходы.

Используемые в работе пробы золы-уноса от сгорания углей Кемеровского угольного бассейна и ее самая легкая фракция в виде зольных микросфер существенно различаются по гранулометрическому составу. Особенностью золы является преобладание частиц размерами 0,05–0,005 мм в количестве 64,8 %, в то время как зольные микросферы преимущественно сложены более крупными частицами размерами от 1,00 до 0,05 мм в количестве 97,2 %.

По химическому составу (табл. 1) исследуемые зола и зольные микросферы относятся к

Таблица 1. Химический состав используемых золы и зольных микросфер, %*

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	R ₂ O	$\Delta m_{\text{прк}}$
Зола	60,12	18,36	5,95	3,00	4,41	3,49	4,67
	63,06	19,26	6,24	3,15	4,63	3,66	—
Зольные микросферы	65,66	20,91	4,37	2,25	4,06	1,23	1,52
	66,67	21,23	4,44	2,29	4,12	1,25	—

* В числителе — состав исходного вещества, в знаменателе — прокаленного.

кислым золам первого подкласса (содержание CaO менее 10 %) и могут быть использованы без предварительной обработки (измельчения).

Выявлено, что по фазовому составу зольные микросферы на 90 % представлены стекловидной фазой, их кристаллическая составляющая (10 %) сложена кварцем. Фазовый состав золы-уноса в меньшей степени представлен стеклофазой (60 %), при этом в состав кристаллической фазы (40 %) кроме кварца входит волластонит.

Потери массы в температурном интервале от 20 до 1000 °C для золы в количестве 3,7 % обусловлены присутствием в ней несгоревшего топлива, окисление которого вызывает появление экзотермического эффекта на кривой ДТА с максимумом при 323 °C (рис. 1). Относительно небольшие потери массы (до 0,8 %) в случае зольных микросфер указывают на отсутствие несгоревшего топлива.

По данным электронной микроскопии, исследуемая зола сложена частицами разной формы — это сферические частицы с дефектами на поверхности, спекшиеся конгломераты, слоистые образования (рис. 2). Крупную часть золы составляют шаровидные частицы, которые представляют собой микросферы диаметром 20–100 мкм с толщиной стенки 5–7 мкм.

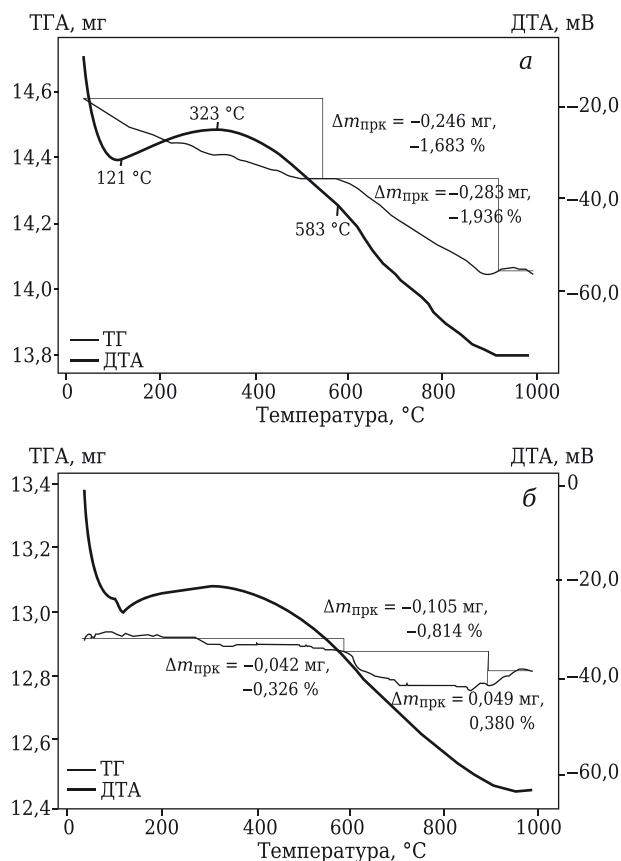


Рис. 1. ДСК-кривые исследуемых проб при нагревании до 1000 °C: а — зола; б — зольные микросферы

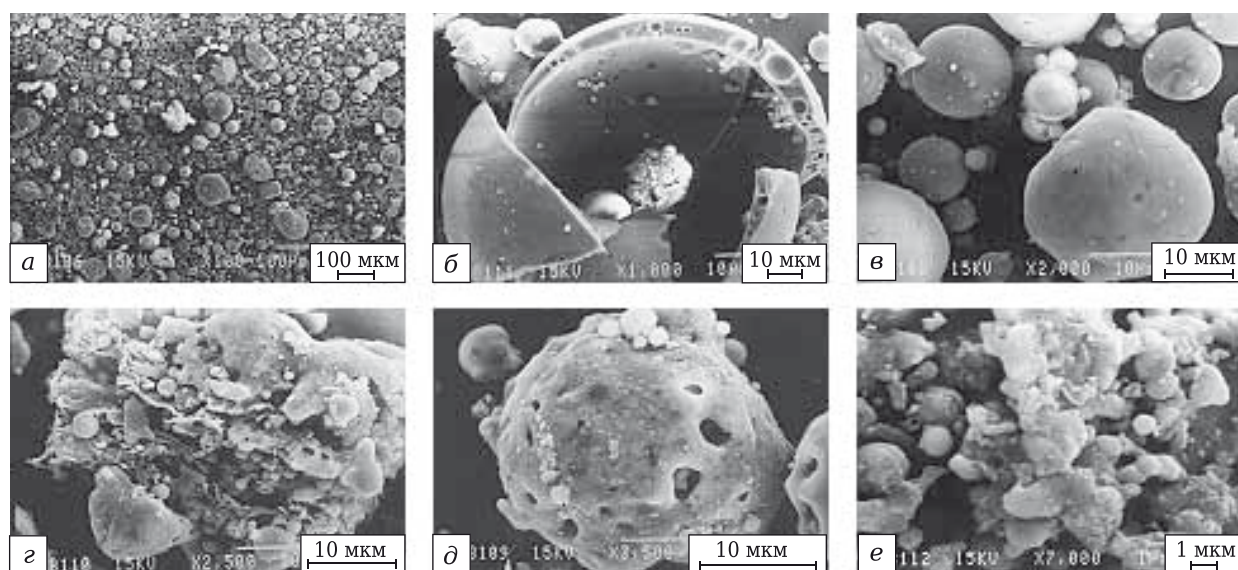


Рис. 2. Микроснимки золы в исходном состоянии: а — $\times 100$; б — $\times 1000$; в — $\times 2000$; г — $\times 2500$; д — $\times 3500$; е — $\times 7000$

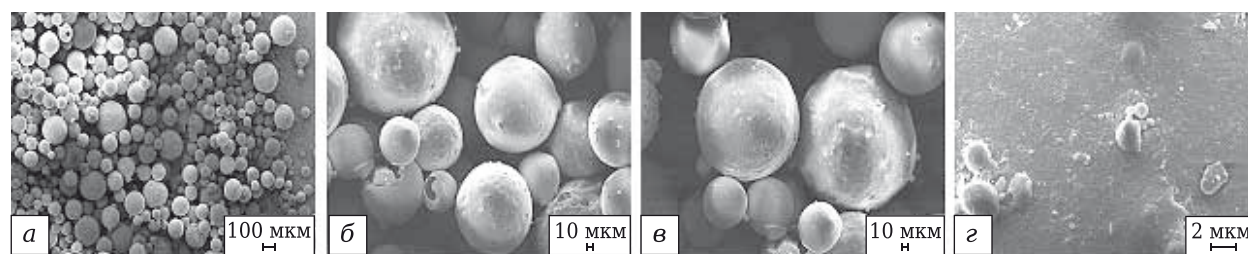


Рис. 3. Микроснимки зольных микросфер в исходном состоянии: а — $\times 100$; б — $\times 500$; в — $\times 530$; г — $\times 1000$

В отличие от золы-уноса зольные микросферы (рис. 3) сложены только полыми частицами сферической формы. Часть зольных микросфер расколота. Диаметр частиц от 50 до 250 мкм, толщина стенки от 2 до 5 мкм. Поверхность микросфер дефектна, имеются неровности и сколы. Различимы мельчайшие припавленные частички (1–5 мкм) на поверхности микросфер (см. рис. 3, г).

Таким образом, к достоинству золы как сырья для керамических пористых изделий относится то, что она представляет собой мелкодисперсный материал с содержанием остатков угля. Это позволяет отказаться от ее вторичной переработки, уменьшить требующееся количество технологического топлива и тем самым добиться эффекта за счет сокращения расходов на эти операции. Кроме того, к перечисленным достоинствам использования золы в качестве сырья для керамической промышленности можно добавить сходство химического состава исследуемых зольных компонентов с составом глинистых пород, что свидетельствует о возможности использования золы в качестве отошающих добавок для пористой глиносодержащей керамики. Низкая насыпная плотность золы и зольных

микросфер (0,820 и 0,390 кг/м³ соответственно) позволяет предположить, что они будут выступать в качестве разуплотняющих компонентов керамических масс.

При проведении исследований зольные компоненты использовали в исходном состоянии. Количество золы варьировалось от 10 до 30 мас. % с интервалом 10 мас. %, а зольные микросферы вводили в количестве от 10 до 20 мас. % с интервалом 5 мас. % в композициях с тугоплавкой, среднечувствительной к сушке глиной.

Установлено, что исследуемые материалы в композициях с глинистым сырьем проявляют себя как эффективный отошитель. При этом зольные микросферы в большей степени, чем золы, влияют на изменение сушильных свойств глинистого сырья, что обусловлено более крупным размером их частиц, обеспечивающим улучшение влагопроводности пластичной массы. Кроме того, выявлено, что при содержании в массе зольных микросфер в 2 раза меньше, чем золы (20 и 40 % соответственно), образуются композиции с глинистым сырьем примерно равной пластичности, при этом обеспечивается минимально необходимая прочность полуфабриката.

Обжиг полуфабриката пластического формования из зологлиняных композиций, увлажненных суспензией технического лигносульфоната, в температурном интервале от 900 до 1100 °С показал, что особенностью характера изменения основных физико-механических свойств изделий с использованием как золы, так и зольных микросфер является увеличение пористости образцов по мере повышения доли зольной составляющей в составе керамической массы. Образующаяся пористость зависит от особенностей протекания физико-химических процессов в системе глина – зола и глина – зольные микросферы.

В частности, в случае использования золы увеличение пористости обусловлено как процессами выгорания остаточного топлива, так и формированием новой кристаллической фазы — анортита, синтез которого протекает с увеличением молярного объема, что вносит свой вклад в уменьшение плотности керамического изделия. Что касается влияния зольных микросфер на увеличение пористости изделий, то оно связано с особенностью строения их частиц, представляющих собой стеклянную полую сферу с тонкими непрочными стенками, заполненную топочными газами. По мере возрастания температуры обжига происходит расширение газа, находящегося внутри микросферы, что влечет деформацию ее стенки и в некоторых случаях даже разрыв сферы с образованием на этом месте поры. При этом снижается плотность и механическая прочность изделий.

Сведения, полученные с помощью электронной микроскопии, показывают, что обожжен-

ные образцы из композиций глины с золой представляют собой более однородный плотно-спеченный материал с более мелкими пора́ми (от 1 до 60 мкм), чем в образцах составов с зольными микросферами, размер пор которых варьируется в пределах 30–180 мкм. Кроме того, в образцах с золой наряду со сферическими частицами наблюдаются участки застывшего расплава (рис. 4). В случае композиций с использованием зольных микросфер, обожженных при 950 °С, на микрофотографиях (рис. 5) фиксируются аморфное видоизмененное температурой глинистое вещество и непосредственно сами микросферы, причем на границе этих объектов образуется переходный слой, представляющий собой продукт взаимодействия глины и стекло-видной стенки микросферы.

Оценка состояния макроструктуры изделий свидетельствует о том, что использование в композиции с глиной зольных микросфер (20 %) обеспечивает создание высокоразвитой пористой структуры в керамической матрице с суммарным объемом пор почти в 2 раза большим, чем при использовании смеси глины с золой с тем же содержанием (рис. 6). Что касается характера распределения пор по размерам, то одномодальность кривой распределения для образцов из массы с золой (см. рис. 6, кривая 2) свидетельствует об однородности пористой структуры образцов, в которых преобладают поры размерами 0,5–1,0 мкм. В случае образца с зольными микросферами полимодальность кривой распределения (см. рис. 6, кривая 1) с максимумами для пор размером 0,007, 0,04, 0,27

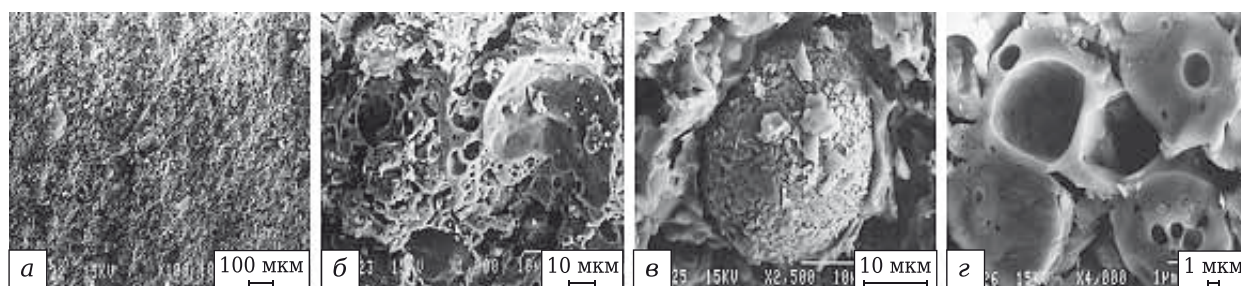


Рис. 4. Микроснимки образцов из смеси глины (70 %) и золы (30 %), обожженных при температуре 1000 °С: а — $\times 100$; б — $\times 1000$; в — $\times 2500$; з — $\times 4000$

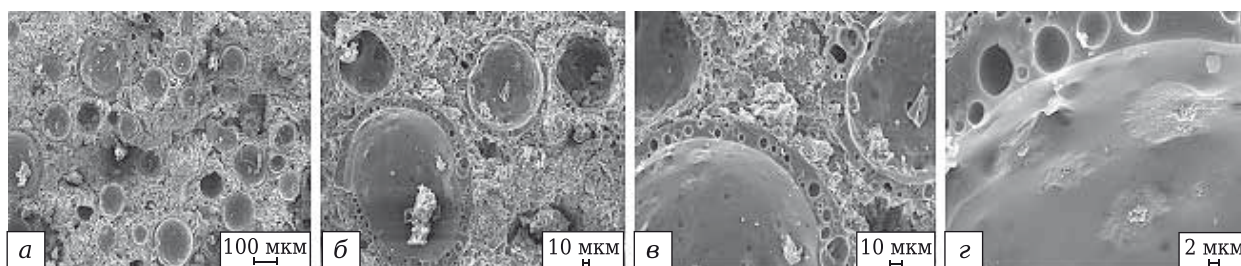


Рис. 5. Микроснимки образцов из смеси глины (80 %) и зольных микросфер (20 %), обожженных при 950 °С: а — $\times 300$; б — $\times 1000$; в — $\times 2000$; з — $\times 3500$

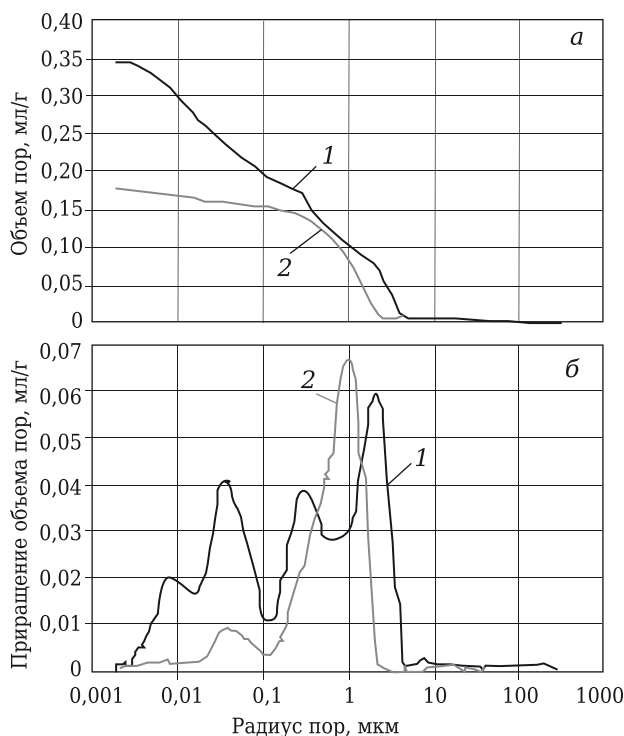


Рис. 6. Распределение объема пор (а) и их приращение по объему (б) в образцах из смеси глины с зольными микросферами (1) и золой (2), обожженных при 950 °С

и 2,20 мкм свидетельствует о размерной неоднородности пористой структуры.

Оценка физико-механических свойств образцов (табл. 2) показала, что при использовании пластической технологии формования изделий перспективными составами для теплоизоляционной керамики являются композиции на основе тугоплавкой глины с добавкой золы-уноса вплоть до 40 мас. %. При этом обеспечивается получение керамических изделий с объемной массой 1370–1650 кг/м³ и пределом прочности при сжатии до 25 МПа.

При использовании зольных микросфер их предельное содержание в композициях с исследуемой глиной ограничивается 20 мас. % из-за ухудшения пластических и, как следствие, формовочных свойств зологлиняных масс. Массы с содержанием до 10 мас. % зольных микросфер можно применять для получения конструкционного теплоизоляционного материала кажущейся плотностью до 1,4 г/см³ и пределом прочности при сжатии до 20 МПа. При увеличении содержания микросфер до 20 мас. % возможно получение керамического материала с пониженной объемной массой (1100–1200 кг/м³) и высокой механической прочностью ($\sigma_{сж} = 11\div 16$ МПа), выполняющего функции эффективного теплоизоляционного материала, теплопроводность которого 0,38–0,49 Вт/(м·К).

Обеспечение высокой прочности продуктов обжига из композиций легкоплавкой глины и

Таблица 2. Оптимальные составы, технологические параметры и свойства теплоизоляционной керамики, изготовленной с использованием золосодержащих отходов

Показатели	Композиции на основе тугоплавких глин с добавками	
	золы	зольных микросфер
Способ изготовления изделий — пластическая технология		
Содержание добавки, мас. %	10–40	10–20
Оптимальная температура обжига, °С	950–1000	950–1000
Свойства изделий		
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,37–1,65	1,15–1,45
Средний размер пор, мкм	0,5–1,0	0,007–2
Предел прочности при сжатии, МПа	20–28	12,8–20,8
Теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)	0,47–0,55	0,40–0,45

зольных микросфер обусловлено улучшением спекаемости образцов вследствие:

- равномерного распределения связующего компонента по всему объему материала между зольными микросферами;
- адгезионного сцепления основной части связующего в сухом состоянии с увлажненной и модифицированной поверхностью микросферы в виде тончайших пленок на стадии формования;
- припекания связки к поверхности микросферы в результате создания легкоплавких эвтектик в пленках за счет внесения в шихту щелочно-земельного компонента с раствором лигносульфоната кальция.

В совокупности все это обеспечивает развитие стеклокристаллического переходного слоя между микросферой и глиняной связкой и, как следствие, повышение прочностных характеристик изделий, поскольку чем тоньше прослойка между элементами керамической структуры, тем выше удельная прочность керамического материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве порообразующего компонента зольных микросфер в комбинации с глинистым сырьем обеспечивает создание высокоразвитой пористой структуры в керамической матрице с суммарным объемом пор в 2 раза большим, чем при использовании золы при одинаковом их содержании. Причем характер распределения пор по размерам в образцах из массы с золой свидетельствует об однородности пористой структуры образцов, в которых преобладают поры размерами 0,5–1 мкм. Образцы с зольными микросферами характеризуются напористой структурой с размерами пор 0,007,

0,04, 0,27 и 2,20 мкм, что свидетельствует о разнообразии их пористой структуры и об эффективности их как теплоизоляционного материала с температурой службы до 1000 °С.

Библиографический список

1. **Kapur, P. C.** Thermal insulations from rice husk ash, an agricultural waste / *P. C. Kapur* // *Ceramics International*. — 1985. — Vol. 11, № 4. — P. 142, 143.
2. **Briga-Sá, A.** Textile waste as an alternative thermal insulation building material solution / *A. Briga-Sá, D. Nascimento, N. Teixeira* [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2013. — Vol. 38. — P. 155–160.
3. **Carrasco-Hurtado, B.** Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with thermal insulating properties / *B. Carrasco-Hurtado, F. A. Corpas-Iglesias, N. Cruz-Pérez* [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2014. — Vol. 52. — P. 155–165.
4. **UlHaq, E.** Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers — A comparative study / *E. ulHaq, S. K. Padmanabhan, A. Licciulli* // *Ceramics International*. — 2014. — Vol. 40, № 2. — P. 2965–2971.
5. **Zhang, R.** Porous thermal insulation materials derived from fly ash using a foaming and slip casting method / *R. Zhang, J. Feng, X. Cheng* [et al.] // *Original Research Article, Energy and Buildings*. — 2014. — Vol. 81. — P. 262–267.
6. **Wang, M.-R.** Microstructural and mechanical characterization of fly ash cenosphere/metakaolin-based geopolymeric composites / *M.-R. Wang, D.-Ch. Jia, P.-G. He* [et al.] // *Ceramics International*. — 2011. — Vol. 37, № 5. — P. 1661–1666.
7. **González-Corrochano, B.** Characterization of lightweight aggregates manufactured from washing aggregate sludge and fly ash / *B. González-Corrochano, J. Alonso-Azcóratea, M. Rodas* // *Resources, Conservation and Recycling*. — 2009. — Vol. 53, № 10. — P. 571–581.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № 1235.

8. **Jewad, M. A.** The thermal conductivity of pulverised-fuel ash cenospheres / *M. A. Jewad, I. E. Smith, S. D. Probert* // *Applied Energy*. — 1976. — Vol. 2, № 1. — P. 67–77.
9. **Cao, J.** Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity / *J. Cao, X. Dong, L. Li* [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34, № 13. — P. 3181–3194.
10. **Кройчук, Л. А.** Использование нетрадиционного сырья для производства кирпича и черепицы / *Л. А. Кройчук* // *Строительные материалы*. — 2003. — № 6. — С. 19, 20.
11. **Сайбулатов, С. Ж.** Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС / *С. Ж. Сайбулатов*. — М. : Стройиздат, 1990. — 248 с.
12. **Вакалова, Т. В.** Управление качеством строительной и теплоизоляционной керамики путем проектирования состава массы / *Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, В. И. Вережagin* [и др.] // *Строительные материалы*. — 2007. — № 2. — С. 27–30.
13. **Вакалова, Т. В.** Рациональное использование природного и техногенного сырья в керамических технологиях / *Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков* // *Строительные материалы*. — 2007. — № 4. — С. 58–61.
14. **Vereshchagin, V. I.** Utilization of natural and technogenous raw materials of Siberian region in production of the building ceramics and thermal insulating materials / *V. I. Vereshchagin, V. M. Pogrebenkov, T. V. Vakalova* // *Stroitel'nye Materialy*. — 2004. — № 7. — P. 28–32. ■

Получено 04.08.14

© Т. В. Вакалова, Т. А. Хабас, И. Б. Ревва, И. А. Павлова, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



2nd Iranian Refractory Symposium

19-20 May 2015 - Esfahan - Iran



Q&P
Qatar Refractory Society

Organizer

Iran Refractory Society & Esfahan's Mobarakeh Steel Co

In Collaboration with

Iranian Ceramic Society



Iran Refractory Society

2-й Иранский симпозиум по огнеупорам

19–20 мая 2015 г.

г. Исфахан, Иран

www.conf-refractory.org/en/