

**СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ / CONSTRUCTION MATERIALS**

DOI: <https://doi.org/10.18454/mca.2022.25.5>

**СТЕКЛОКЕРАМИКА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

Научная статья

**Сидикова Т.Д. \***

ORCID: 0000-0001-8745-6710,

Ташкентский государственный транспортный университет, Ташкент, Узбекистан

\* Корреспондирующий автор (sidikovatahira[at]gmail.com)

**Аннотация**

В данной статье приводятся данные экспериментов синтеза стеклокристаллических материалов, получаемые путем термообработки до полной монолитизации из стеклобоя и золошлаков, золо-уносов Ангренской ТЭЦ. Эти материалы обладают свойствами, характерные для стекломатериалов, однако физико-механические свойства ближе к керамическим строительным материалам.

Исследованы режимы температур прокаливания, микроструктура, прочностные показатели. Эти материалы в отличие от традиционных керамических облицовочных плиток обладают повышенными прочностными характеристиками и долговечностью, имеют устойчивость к выцветанию под воздействием солнечного света.

В ходе проведенных экспериментов было установлено целесообразность синтеза стеклокристаллических материалов из отходов золошлаков, золо-уносов Ангренской ТЭЦ и стеклобоя.

**Ключевые слова:** стеклокристаллит, стеклобой, золошлак, золо-унос, термообработка, кристаллизация, кристаллические фазы.

**MITROCERAMICS FOR THE CONSTRUCTION INDUSTRY BASED ON INDUSTRIAL WASTE**

Research article

**Sidikova T.D. \***

ORCID: 0000-0001-8745-6710,

Tashkent State Transport University, Tashkent, Uzbekistan

\* Corresponding author (sidikovatahira[at]gmail.com)

**Abstract**

This article presents experimental data on the synthesis of vitroceramic materials obtained by heat treatment to complete monolithization from scrap glass and bottom ash, fly-ash of the Angren thermal power plant. These materials have properties characteristic of glass materials, but the physical and mechanical properties are closer to ceramic building materials.

The study investigates calcination temperature regimes, microstructure, and strength parameters. Unlike traditional ceramic facing tiles, these materials have increased strength characteristics and durability, and are resistant to fading under the influence of sunlight.

In the course of the experiments carried out, the expediency of synthesizing vitroceramic materials from bottom ash, ash-fly ash of the Angren thermal power plant and scrap glass was established.

**Keywords:** vitroceramics, cullet, scrap glass, fly ash, heat treatment, crystallization, crystalline phases.

**Введение**

В настоящее время в Республике Узбекистан в связи с увеличением объемов жилищного строительства резко возросла потребность в строительных материалах. Природные сырьевые ресурсы год за годом истощаются. Освоение новых минеральных сырьевых центров приводит к ухудшению экологической обстановки в регионе.

Между тем, ряд предприятий выбрасывают миллионы тонн различных отходов и вторичных ресурсов, которые по своим характеристикам и свойствам могут быть использованы в производстве строительных материалов.

Целью исследований являются возможность получения стеклокристаллических плиток строительного назначения, и способы утилизации золошлаков, золо-уносов Ангренской ТЭЦ.

Традиционно, для получения стеклокристаллических материалов используют шлаки теплоэлектроцентралей (ТЭЦ). Использование золошлаковых отходов в качестве основного сырья является сложной научно-технической задачей, так как существующие традиционные технологии не позволяют переработать огромное количество зол и шлаков. Следовательно, необходимо внедрение новых, нетрадиционных технологий переработки техногенных отходов.

Включение промышленных отходов в производственные процессы зарекомендовало себя как отличная альтернатива окончательной утилизации данного вида отходов, ориентированные на минимизацию воздействия использования природных ресурсов при использовании отходов для производства новой продукции [1], [2], [3]. В данном исследовании мы использовали три вида силикатных промышленных отходов для производства стеклокерамики: золошлаки, золы-уносы Ангренской ТЭЦ, и стеклобой. Эти материалы представляют большой интерес для таких применений, как строительные материалы, композиционные материалы и высокотемпературные

огнеупоры. Растущий интерес к материалам, производимым с использованием промышленных отходов, объясняется не только экологическим интересом к защите окружающей среды, но и возможностью получения новых материалов (например стеклокерамики) с новыми свойствами для промышленного использования [4], [5]. Три вида отходов, включенных в это исследование, являются подходящими исходными сырьевыми материалами для производства стеклокерамических материалов, поскольку они содержат ценные оксиды, такие как кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) и оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые необходимы для производства стеклокерамики. Использование стеклобоя целесообразно благодаря большого количества содержания кремнезема, в то время как золошлак и зола-унос вызывает интерес высоким содержанием в них алюмосиликатов.

Практика предыдущих исследований показали, что выраженное флюсующее действие оксидов железа выполняет функцию инициатора кристаллизации, и нежелательное его окрашивающее действие [6]. Процесс стеклования может осуществляться без использования зародышеобразователей, которые являются веществами с высокой стоимостью.

Необходимо подчеркнуть, что окрашивающая способность закисы железа экономит долю дорогостоящих пигментных компонентов.

В данной работе представлен альтернативный технологический способ получения стеклокерамических материалов на основе порошковой технологии и термообработки, со строгим температурным режимом, приводящий к возникновению процессов зародышеобразования и кристаллизации при спекании аморфного силикатного порошка, полученного из комбинаций промышленных отходов. Полученные стеклокристаллические материалы обладают схожими характеристиками, полученных традиционным путем.

### Материалы и методы

Сырьем, используемым в этом исследовании, были взяты стеклобой, золошлаки, зола-уносы Ангренской ТЭЦ.

Полученные порошки измельчали отдельно с помощью шаровой мельницы, получая частицы размером менее 149 мкм для стеклобоя, и менее 75 мкм для шлака и золы-уноса. Для экспериментов были приготовлены серии образцов из которых были выбраны три образца, обозначенные как СК-1, СК-2 и СК-3, где СК означает «стеклокристаллит», а (1, 2, 3) относятся к смесям, подробно описанным в таблице 1.

Химический состав определяли с помощью рентгенофазового анализа, результаты, которых подтверждаются данными спектрального анализа.

Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-7.

Стеклообразные порошки готовили высокотемпературной термообработкой (плавлением), сначала при 750°C, затем при 850°C в течение 2 ч.

Прокаливание при этих различных температурах проводили отдельно, для того чтобы выбрать правильную температуру плавления, необходимую для получения аморфных стекол (см. результаты ниже таблица 2).

Таблица 1 – Состав сырья и химический состав образцов

Состав исследуемых смесей (мол.%). масс. %											
Материалы											
Образец	Золошлак					Зола-унос				Стеклобой	
СК-1	10					70				20	
СК-2	10					35				55	
СК-3	55					35				10	
№	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Mn	Другие
СК-1	3,62	1,85	13,64	66,3	0,8	0,7	7,1	1,09	3,92	0,7	0,285
СК-2	4,91	3,38	8,16	66,4	0,6	0,4	12	0,64	2,82	0,7	0,227
СК-3	1,81	3,12	11,24	46,9	0,7	0,5	20	1,03	9,68	3,7	0,927

После плавления стекол охлаждали каждую минуту по 100°C и далее измельчали до получения порошков размером >149 мкм. Затем использовали холодное прессование для получения гранул диаметром ~14 мм и толщиной ~2,5 мм при сжимающем напряжении 30 МПа. Затем отформованные образцы прокаливали с учетом температур, указанных в таблице 2., которые определяли по результатам дифференциального термического анализа (ДТА) со скоростью охлаждения 100°C /мин.

Таблица 2 – Режим спекания образцов

Образец	Температура зародышеобразования, Т°С	Температура кристаллизации, °С
СК-1	950 в течение 2 ч.	950 в течение 2 ч.
СК-2	800 в течение 2 ч.	850 в течение 2 ч.
СК-3	850 в течение 2 ч.	950 в течение 2 ч.

Полученные стеклокерамические материалы исследовали методами рентгенофазового (РФА), спектроскопического, термогравиметрического анализа (ДТА/ТГА). Была изучена подробная визуальная информация о морфологии и текстуре поверхности отдельных частиц, а также о составе образцов порошка.

Плотность и пористость образцов определяли по известной методике «Стандартные методы испытаний на водопоглощение, плотность, коэффициент линейного теплового расширения и кажущаяся пористость».

## Результаты

Эффективность термообработки при спекании и кристаллизации, для подтверждения образования кристаллических фаз, была подвергнута рентгенофазовому анализу (рис.1). В любом процессе кристаллизации происходят специфические структурные изменения, которые приводят к образованию кристаллических фаз [7], [8].

В спеченных образцах были идентифицированы четыре кристаллические фазы в различных концентрациях (рис.1). Кристаллическая фаза диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (Di) обычно присутствует в качестве основной фазы в стеклокерамических материалах, полученных из исследуемого здесь типа отходов. Однако в исследуемых материалах процентное содержание этой фазы было относительно низким, от 5% до 15%. Основной фазой был анортит  $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (An) с пеплоткастными расстояниями  $d=0,297$  (рис. 1 а-с красный цвет), который, как известно, придает хорошие механические свойства стеклокристаллическим материалам (литературные исследования [9], [10]).

Характерно, что с повышением температуры выше  $850^\circ\text{C}$  кристаллические фазы уменьшаются. Об этом свидетельствует снижение дифракционных максимумов на рентгенограмме образцов (рис. 1 а-с синий цвет).

В связи с появлением жидкой фазы выше  $900^\circ\text{C}$ , интенсивность линий всех соединений уменьшается, что свидетельствует о растворении их в жидкой фазе образующиеся при высокой температуре (рис. 1а-с зеленый цвет). Результаты рентгенофазового анализа подтверждались данными петрографического анализа.

Петрографическое исследование закристаллизованных стекол при температуре  $850^\circ\text{C}$ , показало, что микроструктура неоднородна.

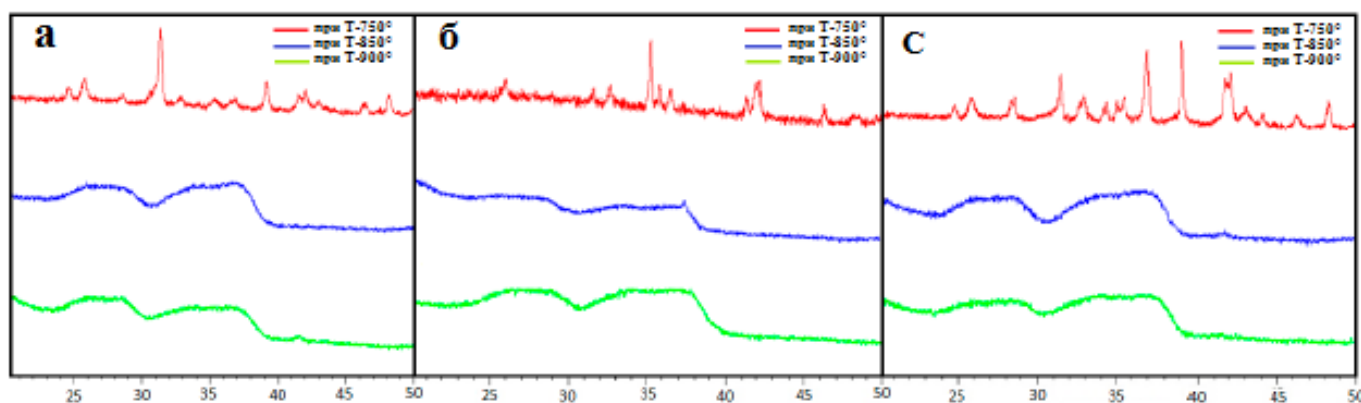


Рис. 1 – Рентгенограммы смесей, обработанных при  $750/850/900^\circ\text{C}$  в течение 2ч с получением аморфных материалов: а – образец СК-1; б – образец СК-2; в – образец СК-3

Результаты рентгенофазового анализа подтверждались данными петрографического анализа. Исходное стекло имеет микрон неоднородную структуру, что убедительно подтверждено результатами электронно-микроскопического анализа (рис. 2.).

Характер структурных изменений испытуемых обожженных образцов изучали с помощью спектроскопии.

В любом процессе кристаллизации происходят определенные структурные изменения, в результате которых образуются кристаллические фазы. В данном исследовании в каждом материале обнаружены анортит, авгит, энстатит и диопсид в разных количествах, которые являются обычными кристаллическими фазами в стеклокерамических материалах с высоким содержанием алюмосиликатов.

Фазы были проанализированы с кристаллографическими данными каждой фазы, в том числе как стандартные параметры ячейки, пространственная группа и положения атомов интересующей фазы.

В спеченных образцах были идентифицированы четыре кристаллические фазы в различных концентрациях. Основной фазой был анортит с показателем преломления  $n_g = 1,589$ ,  $n_p + 1,576$ , который согласно литературным данным, придает хорошие механические свойства стеклокерамическим материалам. Также были идентифицированы кристаллические фазы авгита и энстатита.

Эти фазы обеспечивают прочность механических свойств синтезированных стеклокристаллов.

Стеклокерамические материалы характеризуются наличием аморфной и кристаллической структурой. Количественное определение некристаллических или аморфных фракций проводили с использованием рентгеновских дифрактограмм. Процентное содержание аморфных фаз составило 35% для образцов СК-1; 34% для СК-2 и 22% для образцов СК-3 соответственно.

Данные электронно-микроскопического анализа микроструктуры термообработанных образцов приведены на рис. 2. После термообработки при  $950^\circ\text{C}$  в течение 2 ч наблюдались фрагменты аморфной матрицы, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

На рисунках 2., соответствующих электронно-микроскопического анализа, видны неоднородные конгломераты и остаточная пористость, характерные для частично уплотненных стеклокерамических материалов, полученных спеканием и кристаллизацией стекловидного порошка.

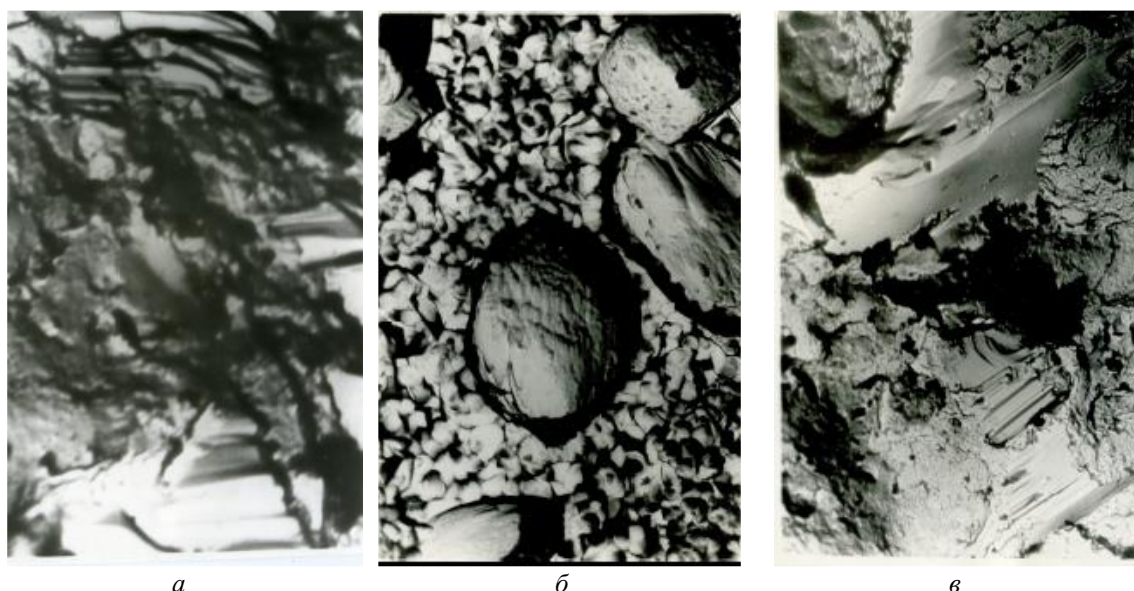


Рис. 2 – Электронно-микроскопические снимки образцов ( $\times 3400$ ):  
а – T-750°C; б – T-850°C; в – T-900°C

Наблюдаемые особенности микроструктуры свидетельствуют, что объем кристаллизации увеличивается с повышением температуры и времени термообработки, визуализируя некоторые области с ярким контрастом, которые могли бы располагаться в стекловидной матрице. Области высокой контрастности, согласно предыдущим исследованиям [8], могут быть связаны с кристаллическими фазами, тогда как темные области представляют собой аморфную фазу.

На поверхности всех образцов наблюдаются плотная микроструктура, состоящая из кристаллов, внедренных в остаточную стеклянную матрицу.

Анализ с помощью спектроскопии был проведен для проверки частот колебаний связей, которые позволяют идентифицировать кристаллические фазы в спеченных образцах.

Полученные физико-механические свойства испытуемых образцов представлены в таблице 3. Результаты были аналогичны предыдущим исследованиям, в которых стеклокерамические материалы были получены из промышленных отходов. В образцах СК-2 и СК-3 значения плотности ниже по сравнению с образцом СК-1, что может быть связано с уменьшением содержания стеклобоя в исходной смеси. Снижение плотности в каждом образце можно соотнести с количеством диопсидовой фазы, присутствующей в материале (СК-1: 59%, СК-2: 63% и СК-3: 43%), учитывая, что плотность диоксида составляет  $3,4 \text{ г/см}^3$ . Поэтому ожидается, что плотность увеличивается или уменьшается в зависимости от увеличения или уменьшения этой фазы в составе [11].

Значения пористости и водопоглощения коррелируются друг с другом и уменьшаются с увеличением кристалличности. Значения пористости и водопоглощения образца СК-2 были выше, чем для образцов СК-1 и СК-3, что связано со степенью кристаллизации. Пористость спеченных материалов находилась в пределах  $\sim 22\text{--}30\%$ .

Таблица 3 – Расчеты плотности и пористости трех образцов

№ проб	Плотность $\text{кг/м}^3$	Водопоглощение е%	ТКЛР $\cdot 10^7$ , 1/град	Кажущаяся пористость, $\text{кг/м}^3$	Предел прочности, при изгибе МПа
СК-1	2200	7,2	4,8	22,3	22,5
СК-2	1970	14,5	9,3	31,7	18,5
СК-3	2100	12,9	6,9	30,2	21,5

Водопоглощение влияет на характеристики материалов, поскольку вода проникает в более крупные пустоты из-за гидростатического давления, влияя на скорость деградации. Для данного исследования у образцов СК-1 водопоглощение довольно низкое (7,2%) по сравнению с образцами СК-2 (14,5%) и СК-3 (12,9%). Было очевидно, что материалы проявляли различные показатели, связанные с составом. Стеклобой (55мас.%), зола-уноса (35 мас.%) и золашлак (10мас.%) в образце СК-2 привели к увеличению пористости. В целом результат, полученный в данном исследовании, коррелируется с показателями микроструктуры.

## Выводы

Стеклокристаллы на основе смесей стеклобоя, золы-уноса, золашлака Ангренской ТЭЦ была успешно получена методом порошковой технологии и спекания. Во всех образцах удалось идентифицировать кристаллическую фазу типа анортита. Среди других образовавшихся кристаллических фаз были диопсид, энстатит и авгит. Результаты спектроскопии показали наличие колебаний химических связей, согласующихся с анортитовой и диопсидовой фазами, что характерно для материалов данного типа.

Прочная микроструктура была достигнута путем термообработки при температуре от 850 до 950°C в течение 2 ч. Детальная характеристика стеклокерамических материалов с помощью рентгенофазового и петрографических анализов представляют собой инновационный аспект для анализа этого типа материалов, получаемых из промышленных отходов.

Таким образом, данная работа продемонстрировала возможность получения стеклокристаллических материалов с

использованием индивидуальной комбинации отходов путем спекания-кристаллизации без использования инициаторов кристаллизации.

### Conflict of Interest

None declared.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Список литературы / References

1. Абдрахимов В.З. Использование отходов углеобогащения в производстве теплоизоляционных материалов / В. З. Абдрахимов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 2. – С. 67–73.
2. Найзабеков А.Б. Термические превращения в силикатных шихтах с горючими сланцами / А.Б. Найзабеков, О.А. Мирюк // Современное строительство и архитектура – 2016. – № 1 (05) – С. 25–30.
3. Волюнкина Е.П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России / Е.П. Волюнкина // Вестник Сибирского государственного индустриального университета – 2017– № 2 (20) – С. 43–49.
4. Лотов В. А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов / В. А. Лотов // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С. 34–37.
5. Павлова Н.А. Стабилизация состава техногенного сырья с целью получения пеносиликата / Н.А. Павлова и др. // Строительные материалы. – 2001. – № 6. – С. 14–15.
6. Stoch L. Mechanisms of crystal structure organization in magnesium aluminosilicate glass: HREM and analytical study / L. Stoch, J. Lelatto // European Journal of Glass Science and Technology Part A. – 2008. – V. 48. – P. 183–188.
7. Wange P. Microstructure-property relationship in high strength MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramics / P. Wange, T. Hoche, C. Russel // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – V. 298. – P. 137–145.
8. Bhasin S. Effect of pyrophyllite additions on sintering characteristics of fly ash based ceramic wall tiles / S. Bhasin, S.S. Amritphale, N. Chandra // Brit. Ceram. Trans. – 2003 – 102 – pp. 83–86.
9. Сидикова Т.Д. Исследование кристаллизационных свойств и структуры стекол строительного назначения на основе отходов производства / Т.Д. Сидикова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2020. – № 2 (92) – Часть 1 – С. 153–156.
10. Миронова Е.В. Влияние модифицирования сырца кварцевой керамики на спекание / Е.В. Миронова, Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина // Международный научно-исследовательский журнал. – № 1 (115) – Часть 1. – С. 48–51.
11. Ключникова Н.В. Эксплуатационные характеристики строительных композиционных материалов / Н.В. Ключникова // Сборник научных трудов SWorld. – 2013. – Т. 50. – № 3. – С. 3–8.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Abdrakhimov V.Z. Ispolzovaniye otkhodov ugliebogashcheniya v proizvodstve teploizoliatsionnykh materialov [Use of Waste Coal in Production of Thermal Insulation Materials] / V.Z. Abdrakhimov // Khimiya tverdogo topliva [Chemistry of Solid Fuel]. – No 2. – 2012. – pp 67–73. [in Russian]
2. Naizabekov A.B. Termicheskie prevrashcheniya v silikatnyh shihtah s goryuchimi slancami [Thermal transformations in silicate mines with oil shales] / A.B. Naizabekov, O.A. Miryuk // Sovremennoe stroitel'stvo i arhitektura [Modern construction and architecture] – 2017. – №1 (05) – pp. 25–30. [in Russian]
3. Lotov V. A. Poluchenie penostekla na osnove prirodnih i tehnogennykh aljunosilikatov [Production of foam glass from the natural and technogenic aluminum silicates] / V. A. Lotov // Steklo i keramika [Glass and ceramic] – 2011. – № 9. – pp. 34 – 37. [in Russian]
4. Pavlova N.A. Stabilizatsiya sostava tekhnogennogo siriya s tseliyu polucheniya penosilikata [Stabilization of Technogenic Raw Material Composition in Production of Foamed Silicate] / N.A. Pavlova et. al. // Stroitelnye materialy [Building materials]. – 2001. – No 6. – pp. 14 -15. [in Russian]
5. Sidikova T.D. Issledovanie kristallizacionnykh svoystv i struktury stekol stroitel'nogo naznacheniya na osnove otkhodov proizvodstva [Research of crystallization properties and glass structure of construction purpose based on production waste] / T.D. Sidikova // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skiy zhurnal [International research journal] – Part 1 – pp. 153–156. [in Russian]
6. Stoch L. Mechanisms of crystal structure organization in magnesium aluminosilicate glass: HREM and analytical study / L. Stoch, J. Lelatto // European Journal of Glass Science and Technology Part A. – 2008. – V. 48. – pp. 183–188.
7. Wange P. Microstructure-property relationship in high strength MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramics / P. Wange, T. Hoche, C. Russel // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – V. 298. – pp. 137–145.
8. Bhasin S. Effect of pyrophyllite additions on sintering characteristics of fly ash based ceramic wall tiles / S. Bhasin, S.S. Amritphale, N. Chandra // Brit. Ceram. Trans. – 2003 – 102 – pp. 83–86.
9. Klyuchnikova N.V. Ekspluatatsionnye harakteristiki stroitel'nykh kompozitsionnykh materialov [Performance characteristics of construction composite materials] // Sbornik nauchnykh trudov SWorld [Collection of scientific papers] – 2013. – V. 50. – № 3. – pp. 3–8. [in Russian]
10. Mironova E.V. Vliyanie modifitsirovaniya syrca kvarcevoj keramiki na spekanie [On the influence of modification of raw quartz ceramics on sintering] / E.V. Mironova, D.V. Kharitonov, A.A. Anashkina // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skiy zhurnal [International research journal] – № 1 (115) – Part 1. – pp. 48 - 51. [in Russian]
11. Volynkina E.P. Analiz sostoyaniya i problem pererabotki tekhnogennykh otkhodov v Rossii [Analysis of the state and problems of industrial waste processing in Russia] / E.P. Volynkina // Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta [Bulletin of the Siberian State Industrial University] – 2017– № 2 (20) – pp. 43–49. [in Russian]