



СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ/CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11>

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЫ-УНОСА ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ГОРОДА КАЗАНИ НА ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Научная статья

Бариева Э.Р.^{1,*}

¹ Казанский государственный энергетический университет, Казань, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (enzab143[at]mail.ru)

Аннотация

Золошлаковые отходы предприятий теплоэнергетического комплекса представляют собой комплексные минеральные добавки, позволяющие улучшать свойства керамических изделий. На этапе формования и сушки изделий сырцов золовые добавки работают как отощители, снижая воздушную усадку глинистой шихты, в процессе обжига — участвуют в процессах спекания керамической массы. Электронно-микроскопические исследования показали, что в формирующемся низкообжиговой керамике силикатные микросфераы золы-уноса вступают в контактные взаимодействия с минеральным веществом. При высоких температурах сферические частички сначала размягчаются, а затем переходят в силикатный расплав. Фазовый переход осуществляется под влиянием плавней, понижающих температуру плавления золовых частиц. На контактах с аморфизирующими глинистыми минералами силикатные микросфераы образуют точечные кристаллизационные контакты. При этом их сферический облик не меняется. На контактах с зернами полевых шпатов плавление силикатных микросфер идет более интенсивно. Частички золы-уноса частично растворяются при взаимодействии с щелочными агентами силикатного расплава, приобретая облик полусфер. Наиболее слабо процессы плавления силикатных микросфер проявляются в точках соприкосновения с зернами кварца. Сплавление идет за счет кремнезема стенок частичек золы-уноса. Полученные результаты исследований носят фундаментальный характер, позволяя как модифицировать состав керамической шихты, так и оптимизировать технологию обжига изделий с добавками золы-уноса.

Ключевые слова: керамическая шихта, зола-унос, обжиг, плавление, контактные взаимодействия.

THE INFLUENCE OF FLY ASH FROM THE THERMAL POWER COMPLEX OF KAZAN ON THE FUSING PROCESSES OF CERAMIC PRODUCTS

Research article

Barieva E.R.^{1,*}

¹ Kazan State Power Engineering University, Kazan', Russian Federation

* Corresponding author (enzab143[at]mail.ru)

Abstract

Ash and slag waste from thermal power plants are complex mineral additives that improve the properties of ceramic products. During the molding and drying stages of raw products, ash additives act as thinners, reducing the air shrinkage of the clay mixture, and during the firing process, they participate in the firing of the ceramic mass. Electron microscopic studies have shown that in low-fired ceramics, silicate microspheres of fly ash come into contact with mineral substances. At high temperatures, the spherical particles first soften and then turn into a silicate melt. The phase transition is carried out under the influence of fluxes that lower the melting point of ash particles. At the points of contact with amorphizing clay minerals, silicate microspheres form point crystallization contacts. At the same time, their spherical shape does not change. At the points of contact with feldspar grains, the melting of silicate microspheres is more intense. Fly ash particles partially dissolve when interacting with the alkaline agents of the silicate melt, acquiring a hemispherical shape. The melting of silicate microspheres is least intense at points of contact with quartz grains. Fusion occurs due to the silica in the walls of the fly ash particles. The obtained research results are fundamental in nature, allowing both the modification of the ceramic charge composition and the optimization of the firing technology for products with fly ash additives.

Keywords: ceramic furnace charge, fly ash, firing, melting, contact interactions.

Введение

Золошлаковые отходы, являющиеся побочным продуктом сжигания твердого энергетического топлива на тепловых электростанциях (ТЭС) и теплоцентралях (ТЭЦ), находят широкое применение в производстве строительных материалов [1], [2], [3]. Основное их предназначение заключается в модификации свойств строительных композитных изделий. Для этого экспериментальным образом подбирается оптимальное количество золовой добавки, подмешиваемой в состав природного сырья, при котором конечное изделие приобретает несколько повышенные физико-механические параметры. Вторичное использование золошлаковых отходов в строительной промышленности с одной стороны снижает экологическую нагрузку на окружающую природную среду, с другой — к экономии природных ресурсов, с третьей — к снижению себестоимости готовых изделий. Наиболее предпочтительным направлением промышленного рециклирования отходов ТЭЦ является производство керамических изделий [4], [6], [7], [8]. На сегодняшний день, высокие темпы строительства жилых зданий и социально значимых объектов инфраструктуры, требуют потребления большого количества керамических кирпичей различной номенклатуры [9]. Поэтому



предприятия по изготовлению клинкерных кирпичей, расположенные поблизости от ТЭС и ТЭЦ, по возможности экспериментируют с минеральными золовыми добавками, в целях, как удешевления производства, так и получения изделий с новыми свойствами. В рамках концепции промышленной утилизации золошлаковых отходов в производстве керамических изделий было проведено изучение влияния золового наполнителя ТЭЦ города Казани на процессы спекания глинистой шихты.

Методы и принципы исследования

Объектом исследования являлось глинистое сырье Ключицинского месторождения Верхнеуслонского района Республики Татарстан, представленное четвертичными суглинками, к которому добавлялся золовый наполнитель. Основным методом исследования являлся электронно-микроскопический анализ сколов керамических черепков, позволяющий детализировать особенности взаимодействия минеральных частиц сырья с золовым наполнителем в точках контактных взаимодействий. В качестве вспомогательных методов служили рентгенографический и рентгенофлуоресцентный методы анализа. Первый позволяет определить минеральный состав исходного глинистого сырья и золошлаковых отходов, второй — элементный химический состав, выраженный в оксидной форме. Электронно-микроскопический анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе FEI XL-30ESEM (FEI, Нидерланды). Съемка образцов осуществлялась в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кэВ. На исследуемые образцы предварительно наносился проводящий слой углерода, толщиной ~30 нм. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия). Съемка осуществлялась в следующем режиме: напряжение рентгеновской трубы — 30 кВ, ток — 30 мА, шаг сканирования — 0,02°, скорость — 1 град./мин. Диапазон углов сканирования в геометрии Брэгга-Брентано составлял от 3 до 40°. Исследование элементного состава проводилось на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия), на порошковых образцах.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенографического анализа, глинистое сырье Ключицинского месторождения характеризуется полиминеральным составом. Глинистая компонента представлена смешаннослоевой фазой иллит-монтмориллонитового состава (41–58%), с примесью иллита (3–4%), хлорита (~1%) и каолинита (~1%). Совместно с глинистыми минералами, в составе породы присутствуют обломки минералов кварца (32–46%), альбита (5–7%) и микроклина (3–4%). Из аутигенных минералов отмечается кальцит (1–2%). Соотношение минеральных фаз меняется по разрезу карьера, что затрудняет процесс изготовления керамических изделий. В целях усреднения минерального состава глины, на предприятии формируют площадки промежуточного складирования сырья в виде конуса. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что глинистое сырье состоит из следующих элементов: SiO_2 — 65,31–70,15%, Al_2O_3 — 10,29–12,74%, Fe_2O_3 — 3,07–5,33%, TiO_2 — 0,37–0,89%, CaO — 1,12–5,34%, MgO — 1,17–1,96%, K_2O — 1,65–2,35%, Na_2O — 0,81–1,0%, ППП — 4,86%, SO_3 — менее 0,05%.

Золошлаковые отходы, по данным рентгенографических исследований, представлены, в основном, аморфной стекловатой фазой, дающей на спектрах широкое гало в области брэгговских углов 20–45°. Кристаллические фазы присутствуют в меньшем количестве. В их составе отмечается кварц, микроклин, альбит, муллит, гематит и магнетит. Элементный состав отходов выглядит следующим образом: SiO_2 — 60,53%, Al_2O_3 — 28,03%, $\sum \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ — 7,17%, CaO — 1,08%, $\sum \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 2,10%, TiO_2 — 0,75%, SO_3 — 0,28%, P_2O_5 — 0,24%.

Как видно из результатов химического анализа, глинистое сырье и золошлаковые отходы близки по составу между собой, что позволяет предположить об их хорошей совместимости и отсутствии негативных взаимодействий в процессе спекания керамической шихты. Согласно ранее проведенным исследованиям, было установлено, что оптимальное количество золовой добавки в глинистую массу составляет 15–20% [10]. Учитывая это, были подготовлены искусственные смеси в соотношении глина 85%, золы — 15%. Смеси под давлением формировались в кубические изделия, которые в течение 6 часов обжигались в муфельной печи при температуре 950°C. За это время шихта достигала высокой прочности за счет спекания компонентов многофазовых керамических масс. Рентгенографические исследования керамических черепков показали, что в процессе спекания произошли существенные изменения исходного минерального состава глинистого сырья. В первую очередь это коснулось глинистых минералов. Иллит-монтмориллонит, иллит, хлорит и каолинит за счет термической диссоциации полностью разрушились, частично преобразовавшись в аморфную стекловатую фазу, которая на рентгеновских спектрах дает широкое гало в интервале брэгговских углов 20–45°. Также полностью разложился кальцит, переходя в оксид кальция. Кварц, альбит и микроклин, являющиеся тугоплавкими минералами, не претерпели изменений, их количество осталось на прежнем уровне. Обращает внимание уширение на рентгеновских спектрах диагностических отражений микроклина и альбита, указывающее на возникновение напряжений и дефектов в кристаллической решетке минералов, предвестников их разрушения. Процессы обжига керамической шихты, сопровождающиеся окислением железосодержащих минералов, привели к появлению в составе изделий гематита (Fe_2O_3), придающих красную окраску обожженным образцам. Широкие диагностические отражения гематита указывают на низкую степень структурного совершенства минерала, характерную для всех новообразованных фаз в керамических материалах. Во всех образцах, содержащих золошлаковую добавку, содержание гематита несколько выше, по сравнению с эталонными образцами без добавки.

Изучение сколов обожженной керамики с помощью электронной микроскопии позволило установить неоднородное строение керамических изделий, обусловленное, с одной стороны, текстурированием частичек глинистых минералов, с другой — неравномерным распределением минералов отощителей, изначально присутствующих в самом глинистом сырье и в составе золошлаковой добавки. Если посмотреть на срезы образцов, то можно увидеть их зональное строение. Краевые части сложены глинистыми чешуйками, расположенными плоскопараллельно между собой, соприкасаясь базальными плоскостями. В центральной части — глинистые чешуйки

расположены более неупорядочено, хаотично. Кроме того, по краям отмечается относительно небольшое количество включений минералов отощителей. Основная часть золошлакового наполнителя и аллотигенных зерен кварца и полевых шпатов сконцентрирована во внутренних центральных частях изделий. На нижеприведенных фотографиях поверхностей сколов с периферии и центральной части образца отчетливо видна анизотропия структуры керамического черепка (рис. 1). Внешняя зона изделия представлена аксиально ориентированными аморфизированными чешуйками глинистых минералов, которые в процессе термического преобразования сохранили свою ориентировку, спекшись базальными плоскостями, за счет чего внешний слой приобрел повышенную плотность и меньшую пористость. Преобладает тонкая межагрегатная пористость с щелевидными каналами, раскрытыостью от 10 до 20 мкм. Внутренняя часть изделий характеризуется наличием более рыхлой структурной упаковкой минеральных зерен. Здесь в большем количестве сконцентрированы обломки минералов и кремнистые микросфера золошлаковой добавки. Зерна кварца, полевых шпатов и чешуйки мусковита создают центры коагуляции, концентрируя вокруг себя глинистые агрегаты — шихты. При обжиге они же являются очагами спекания глинистой массы, образуя по периферии жидкофазную пленку силикатного расплава, чему в значительной степени способствуют плавни. За счет этого отдельные компоненты глинистой массы связываются в единый композитный материал. В процессе спекания глинистые агрегаты, связующие минеральные зерна, уменьшаются в размерах, что приводит к образованию в керамическом черепке связанных пор, размером 10–50 мкм. Силикатные и алюмосиликатные микросфера золы-уноса, имеющие размеры 5–10 мкм, при формировании изделий-сырцов внедряются в структуру глинистых агрегатов, окружающих зерна минералов отощителей, выполняя функцию матрикса. Наличие микросфер в изделии, в какой-то степени, препятствует усадке объема глинистых агрегатов, снижая пористость керамических черепков.

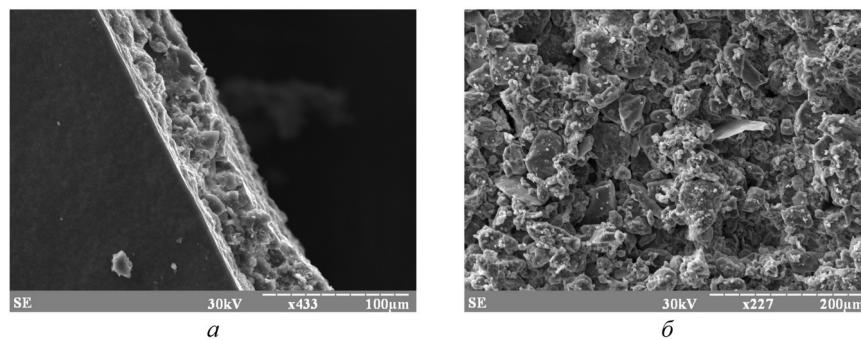


Рисунок 1 - Фотографии поверхностей сколов керамического изделия с внешней и внутренней части:

а - внешняя часть керамического черепка; *б* - внутренняя часть керамического черепка

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11.1>

Анализ поверхностей сколов керамических изделий, в участках концентрирования глинистого связующего, показал особенности взаимодействия частичек глинистых минералов с алюмосиликатными и силикатными микросферами золы-уноса. На электронно-микроскопических снимках видно, что по поверхности термически преобразованных глинистых минералов сформирована аморфная стекловатая фаза. В зонах контактных взаимодействий аморфизированные глинистые чешуйки образуют незакономерные сростки, посредством застывшего силикатного и алюмосиликатного расплава. Микросфера золы-уноса, находящиеся между аморфизированными реликтами глин, также вступили в реакции плавления, увеличивая долю стекловатой фазы. В одних случаях, плавлению подверглись только внешние границы микросфер в местах соприкосновения с плоскостями разложившихся глинистых минералов с сохранением сферического облика (рис. 2). При этом в точках соприкосновения образующийся кремнекислый расплав, приподнимаясь над поверхностью аморфизованных глин, обволакивает нижние части микросфер, постепенно стараясь их поглотить. За счет поверхностного плавления некоторые золовые частицы приобретают облик стекловатых полусфер. В других случаях, в участках плотного расположения микросфер, соприкасающихся краями, происходит процесс их сплавления между собой с образованием более крупных агрегатов. Сплавление идет с периферии, постепенно охватывая весь объем сферических частиц, то есть, поверхностное плавление постепенно переходит в объемное. В конечном итоге формируется стекловатый сросток силикатных сферических гранул, поверхность которого приобретает пурпурчатое строение.

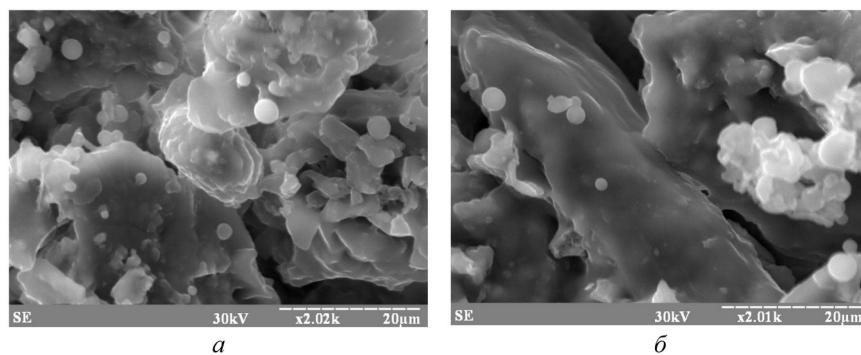


Рисунок 2 - Фотографии поверхностей сколов керамических изделий в участках взаимодействия аморфизированных частиц глинистых минералов с силикатными микросферами золы-уноса:
а - срастание глинистых минералов с поверхностями микросфер золы-уноса; б - срастание кремнистых микросфер в агрегаты на базальной поверхности глинистых минералов

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11.2>

В случае, когда инкогруэнтное плавление глинистой массы, сопровождается резким изменением объема связующей компоненты, в формирующемся керамическом черепке возникают открытые поры. В присутствии золошлаковой добавки, алюмосиликатные микросфера золы-уноса, более устойчивые к термическому воздействию и усадки, на фоне сближения глинистых частиц, смещаются в сторону полостей открытых пор. По мере увеличения их количества, микросфера постепенно перемещаются от стенок пор к центрам полостей, за счет чего идет постепенное сужение порового пространства (рис. 3). В ряде пор, силикатные и алюмосиликатные микросфера, в условиях ограниченного пространства соприкасаются друг с другом краями. В местах контактных взаимодействий между ними образуются пленки силикатного расплава, которые под действием сил поверхностного натяжения стягиваются к местам соприкосновения остеклованных частиц. По мере увеличения периода обжига керамического черепка контактирующие между собой микросфера срастаются, образуя кристаллизационные мостики. В немалой степени, процессам спекания способствуют элементы плавни (K_2O и Na_2O), выделяющиеся при термическом разложении полевых шпатов и глинистых минералов. Формирование в открытых порах дополнительных структурных связей повышает прочность изделий на сжатие.

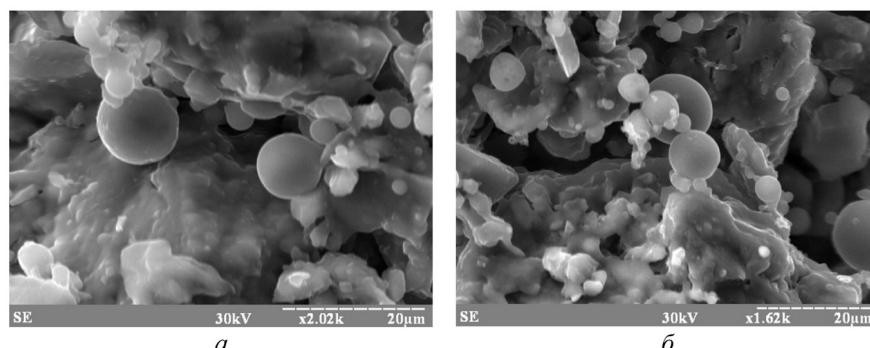


Рисунок 3 - Фотографии поверхностей сколов керамических изделий в участках взаимодействия силикатных и алюмосиликатных микросфер в полостях открытых пор:
а - микросфера золы-уноса, перемещенные в полости пор; б - срастание микросфер золы-уноса с образованием кристаллизационных мостиков в порах

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11.3>

Учитывая микроскопические размеры сферических частиц золы-уноса, весьма велика вероятность их соприкосновения с зернами кварца и полевых шпатов, являющихся естественным отощителем керамической шихты. В этом случае, между обломками минералов и силикатными микросферами, имеющими близкий вещественный (химический, элементный) состав, возникают точки эвтектики плавления. В местах касания создаются условия, при которых плавление вещества начинается раньше, чем в других участках, не соприкасающихся с минеральными компонентами спекающейся глинистой массы. Анализ электронно-микроскопических снимков показывает, что процесс плавления силикатных микросфер на поверхности зерен кварца и полевых шпатов идет с различной интенсивностью при одних и тех же температурах.

Твердофазное спекание остеклованных частиц золы-уноса с кварцем идет с гораздо меньшей скоростью, по сравнению с полевыми шпатами, что, вероятно, обусловлено различной термической стойкостью зерен природных минералов. На электронно-микроскопических снимках видно, что силикатные микросфера, примыкающие к

кварцевым зернам, практически не меняют свою внешнюю сферическую форму. Преобладают точечные контакты соприкосновения, по которым, собственно, и происходит сплавление минерального вещества. При этом на контактах кварца с частичками глинистых минералов, процесс сплавления идет более активно. Глинистые чешуйки, изгинаясь в процессе термической аморфизации, обволакивают и более плотно прилегают к поверхности кварцевых обломков, образуя прочный композитный материал из структурного заполнителя и связующего глинистого вещества (рис. 4). На контакте с полевыми шпатами силикатные микросфера претерпели значительные морфологические изменения. Фактически, ни одна частичка золы-уноса не сохранила своей сферической форму, трансформировавшись в полусферы. Та их часть, которая соприкасалась с поверхностью альбита или микроклина, расплавилась, за счет чего остеклованные частицы уменьшились в объеме, существенно просев в высоту до половины диаметра. Фиксируются следы плавления и на поверхности зерен полевых шпатов, что не отмечалось на кварцевых зернах. Потеки минерального вещества слаживают остроугольные края обломков, придавая им мягкие очертания. Видно, что источником вязкого силикатного расплава, покрывающего поверхность зерен полевых шпатов, являются микросфера золы-уноса. Учитывая наличие щелочных металлов в составе микроклина и альбита, можно с большей долей уверенности предположить их участие в снижении температуры плавления силикатных микросфер, за счет чего и произошло ускорение перехода вещества из твердой в жидкую фазу.

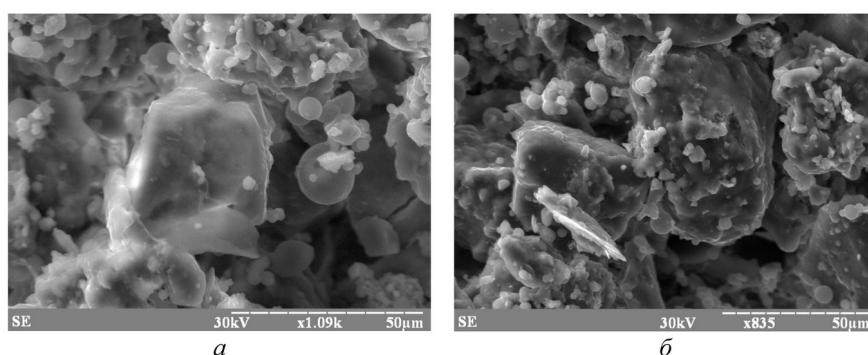


Рисунок 4 - Фотографии поверхностей сколов керамических изделий в участках взаимодействия силикатных и алюмосиликатных микросфер с зернами кварца и микроклина:

а - срастание микросфер золы-уноса с поверхностью зерна кварца; *б* - срастание микросфер золы-уноса с поверхностью зерна микроклина

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11.4>

Изучение процессов спекания керамической шихты показало, что в глинистой массе при температуре обжига 950°C происходят разнообразные твердофазные преобразования, сопровождающиеся переходом части твердого минерального вещества в жидкий расплав [11], [12]. Основную долю жидкого расплава в гетерогенной системе обеспечивают глинистые минералы, в первую очередь смешаннослойные иллит-монтмориллонитовые образования [13]. Их особенностью является незакономерное чередование в кристаллической слоистой структуре иллитовых и монтмориллонитовых пакетов, каждый из которых состоит из двух кремнекислородных тетраэдров, соединенных общим октаэдром. В процессе термической диссоциации, из кристаллической структуры минерала выделяются кремнезем и глинозем с примесью щелочей, оксидов магния и железа, которые образуют на поверхности аморфизированных глинистых частичек жидкий расплав кислого состава. В иллитовых пакетах разрушению упорядоченной структуры минерала способствует уход крупных катионов K⁺, которые снижают температуру образования жидкой фазы и увеличивают подвижность расплава. В упрощенном виде термическое разложение минералов, с образованием продуктов обжига, можно выразить следующим образом:



монтмориллонит продукты термической диссоциации



иллит продукты термической диссоциации

Кремнезем и глинозем, составляющие основу кислых расплавов, покрывают поверхности реликтов глинистых минералов тонкой пленкой, которая удерживается на твердых подложках за счет сил поверхностного натяжения. Судя по слаживанию острых краевых граней минеральных частичек и формированию плавных округлых поверхностей, имеет место иммерсионное взаимодействие между гетерогенными фазами, когда вся поверхность твердого тела равномерно покрывается жидким расплавом. При этом, в точках соприкосновения твердых подложек друг с другом, расплав способен перемещаться с одной частицы на другую, образуя мостики.

Технология изготовления керамических черепков, подразумевающая прессование, приводит к неравномерному уплотнению частиц глинистых минералов в объеме изделий. По периферии глинистые минералы приобретают общую пространственную ориентировку, соприкасаясь базальными плоскостями, в центре — дезориентированы, расположены хаотично, соприкасаясь боковыми сколами и образуя точечные структурные контакты (рис. 5). В соответствии с этим, пленки расплава будут по-разному взаимодействовать между собой. В случае ориентированных и плотно прилегающих друг к другу глинистых чешуек, между ними образуется большая по площади область контактных взаимодействий, расплав полностью заполняет межзерновое пространство, сращивая аморфизированные

чешуйки между собой. При этом поры сжимаются до 10–20 мкм, то есть, создается плотный внешней каркас, устойчивый к воздействию среды. Во внутренних частях изделий, где преобладают контакты между боковыми сколами и между базисной поверхностью и сколом, площадь контактных взаимодействий заметно меньше. Сплавление идет в локальных точках, куда стягиваются пленки силикатных расплавов, соседних близко расположенным чешуек аморфизированных глинистых минералов. При соприкосновении поверхностных расплавов, между ними возникают перемычки, посредством которых в дальнейшем при остывании формируются кристаллизационные связи. Вследствие неупорядоченной структуры, при уменьшении объема глинистых частичек в изделии возникают межагрегатные поры размером 10–50 мкм, создается более рыхлая структурная упаковка минеральных зерен.

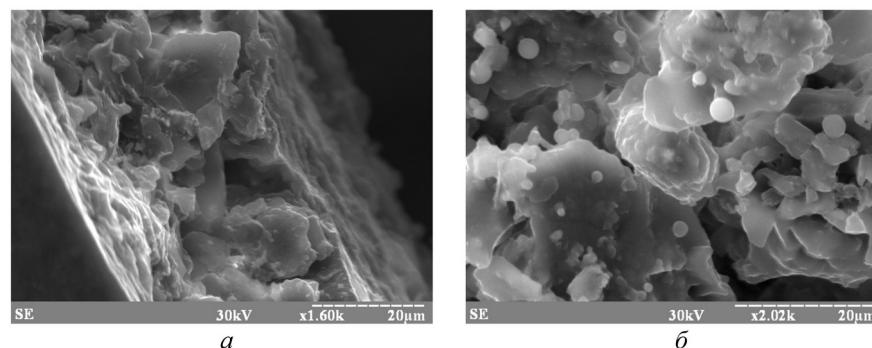


Рисунок 5 - Фотографии поверхностей сколов поверхностей сколов керамических изделий в участках взаимодействия чешуек глинистых минералов на контактах базальных плоскостей и боковых сколов:
 а - срастание чешуек глинистых минералов по контактам базальных плоскостей; б - срастание чешуек глинистых минералов по контактам боковых сколов (небазальных плоскостей)

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11.5>

Снижение термической усадки и общей пористости изделий можно осуществить путем добавления в керамическую шихту 15–20% золошлаковой добавки. В отличие от минеральных зерен природного отощителя, добавки золы-уноса способны оказывать комплексное воздействие на глинистое сырье. Как инертный заполнитель, силикатные микросфера снижают воздушную усадку изделий-сырцов, как активное вещество — участвуют в процессах спекания керамической массы, увеличивая прочность материала. Эффект снижения усадки шихты обусловлен способностью микросфер золы-уноса внедряться в пространство, заполняющееся микроагрегатами глинистых частиц на стадии прессования изделий сырцов. Выполняя функцию матрикса, внедряющегося в промежутки между более крупными минеральными зернами кварца и полевых шпатов природного отощителя, микросфера выступают в качестве армирующей компоненты, обеспечивающей более жесткие межзерновые структурные связи внутри глинистых агрегатов. В результате пластичных деформаций глинистого вещества, вокруг частиц золы-уноса образуются гетероминеральные конгломераты по типу «оболочка-ядро», более устойчивые к усадке при обезвоживании. При удалении избыточной части водных оболочек из межагрегатного пространства глинистой массы, силикатные и алюмосиликатные микросфера являются центрами притяжения, с которыми частички глинистых минералов связываются в более прочные агрегатные сростки, формируя единый каркас в плотной цементирующемся массе керамической шихты.

В процессе обжига формованных изделий частички золы-уноса, обладающие химической совместимостью с материалами матрицы, начинают вступать в реакции взаимодействия с минералами глинистого сырья. В немалой степени этому способствует небольшая толщина стенок полых микросфер и их дефектность за счет многочисленных включений газовых пузырьков. Аморфное строение стекловидных частичек золы-уноса обуславливает отсутствие у них определенной точки плавления. При повышении температуры они постепенно разжижаются, переходя из твердого состояния в жидкое. Причем, этот процесс может протекать не одномоментно, а быть растянутым в некотором температурном интервале, в зависимости от внешних физико-химических факторов. Учитывая преобладание в составе керамической шихты низкообжиговых глинистых минералов и установленную температуру обжига изделий около 950°C, основным фактором, определяющим точку плавления микросфер золы-уноса в керамической шихте, будет являться поступление к их поверхности плавней. Исходя из минерального состава исходного глинистого сырья, выделение плавней в поровое пространство керамического черепка можно ожидать уже при температурах около 750°C. За счет разрушения кристаллической структуры из состава слоистых силикатов начинают выходить железо, магний, кальций и натрий. При температурах около 950°C, вследствие плавления поверхности зерен полевых шпатов, силикатный расплав обогащается калием. Все щелочные и щелочноземельные элементы, а также железо, в расплавах связываются с кислородом в оксидные формы (K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3). Особенностью этих элементов является способность снижать температуру перехода твердых минеральных зерен в жидкую fazу расплава [14], [15], [16]. Наиболее эффективно низкотемпературное плавление протекает в точках соприкосновения силикатных микросфер с аморфизующимися частичками глинистых минералов и подплавленными поверхностями калиевых полевых шпатов.

Сплавление микросфер золы-уноса с глинистыми агрегатами происходит под действием сил поверхностного натяжения силикатного расплава, покрывающего поверхность аморфизующихся частичек глинистых минералов. При



этом силикатные микросфера, несмотря на размягчение внешних оболочек, сохраняют свой внешний шаровидный облик. Деформация частичек золы-уноса происходят лишь в локальных участках, где микросфера прилегают друг к другу, образуя микроагломераты с плотной структурной упаковкой. Внутри группы микроагломераторов стекловатые сферы наименьшего диаметра в первую очередь начинают разжигаться, частично переходя в жидкую фазу расплава. Это приводит к образованию агрегатных сростков сферических частичек золы-уноса. Подобные сростки образуются только на базальных поверхностях термически преобразующихся глинистых частичек. В случае соприкосновения микросфер с боковыми небазальными поверхностями слоистых алюмосиликатов, сферический облик золы-уноса практически не меняется. Вероятно, различная интенсивность плавления микросфер, при одинаковых температурах, обусловлена площадью их контактных взаимодействий с минеральным веществом керамической шихты. Чем больше площадь контактов соприкосновения, тем большая удельная поверхность сферических частиц входит в соприкосновения с силикатным расплавом, обогащенным плавнями, и тем интенсивнее идет процесс их перехода в жидкое состояние.

При взаимодействии с калиевыми полевыми шпатами, силикатные микросфера постепенно растворяются в пленке вязкого силикатного расплава, покрывающего поверхность зерен микроклина. При этом происходит деформирование внешнего сферического облика золовых частиц с переходом их в полусферы, осложняющих плоский рельеф сколов минеральных обломков. Ускоренному плавлению силикатных микросфер способствует обогащение вязко-жидкого расплава соединениями ионов калия, высвобождающихся из кристаллической решетки микроклина. Щелочной металл в составе кремнеземодержащей жидкой стеклофазы понижает температуру плавления частичек золы-уноса, создавая условия для их более активного участия в процессах спекания керамической шихты. Несколько другая ситуация возникает на контактах золовых микросфер с поверхностью зерен кварца. Сам кварц, несмотря на полную химическую идентичность с золовыми частицами, плохо вступает с ними во взаимодействие. Это обусловлено тем, что минерал является относительно тугоплавким, с температурой плавления более 1713°C. При температуре обжига керамического черепка около 950°C на поверхности зерен кварца пленка силикатного расплава не образуется, стеклование поверхности минерала не происходит. Однако, слабые кристаллизационные контакты с силикатными микросферами могут формироваться за счет разрывов структурных связей между кремнекислородными тетраэдрами монослоев, слагающих каркас тонких стенок полых золовых частиц. Разрушение части химических связей в монослоях, создает некомпенсированные валентные мостики на периферии микросфер, а тепловое движение препятствует упорядочивающему действию коллективной сцепки. В точках контактных взаимодействий происходит смещение части аморфного кремнезема в сторону более твердых зерен кварца. Движущей силой процесса является межмолекулярное взаимодействие между поверхностями соприкасающихся твердых тел, обладающих сходными химическим составом. Аналогичный процесс протекает между контактирующими друг с другом силикатными микросферами. За счет снижения температуры начала плавления стеклофазы и ослабления структурных связей в мономолекулярных силикатных слоях тонких стенок микросфер, поверхности твердых частичек золы-уноса срастаются между собой под влиянием плавней, поникающих вязкость расплава. На контактах твердых тел стекловидный расплав разъедает стенки микросфер, вовлекая кремнезем в процесс плавления. При этом частички золы-уноса переходят в пиропластическое состояние, при котором на фоне размягчения твердые тела сохраняют свой сферический облик, срастаясь только по контактам.

Таким образом, структурные компоненты золошлаковой добавки при плавлении увеличивают долю силикатного расплава в керамическом черепке, создают кристаллизационные «мостики» на контактах между твердыми телами, армируют каркас пор, образующихся при огневой усадке изделий, повышают плотность структурных связей между минеральными зернами.

Заключение

Электронно-микроскопические исследования поверхности сколов керамических черепков, изготовленных из глинистой шихты с добавкой золошлаковых отходов, показали, что золовая добавка оказывает существенное влияние на процессы спекания глинистой шихты. Наиболее активно с минеральными компонентами шихты взаимодействуют силикатные микросфера золы-уноса, представляющие собой полые стекловидные шарики микронной размерности с тонкими стенками, образуемыми аморфным кремнеземом. На этапе формования изделий большая часть тонкодисперсных частиц золошлаковых отходов под действием механических давлений перемещается в пластичной глинистой массе от периферии к центру. За счет вхождения в межзерновое пространство обломочных минеральных зерен микросфера золы-уноса выполняет функцию матрицы, разубоживающего глинистое вещество шихты. В результате этого уменьшается чувствительность глинистого сырья к сушке и обжигу, снижается общая усадка изделий. То есть, золошлаковая добавка на начальных этапах работает как отощитель. При обжиге изделий силикатные микросфера размягчаются, аморфное вещество тонких внешних стенок постепенно переходит из твердого состояния в жидкий расплав. Фазовый переход осуществляется под влиянием оксидов железа, а также щелочных и щелочноземельных металлов, обладающих способностью понижать температуру плавления минерального вещества. Плавни поступают в силикатные расплавы из разрушающихся кристаллических структур аморфизирующихся глинистых минералов и полевых шпатов. Небольшая толщина стенок полых микросфер и их дефектность обуславливают способность частичек золы-уноса вступать в реакционные взаимодействия как между собой, так с подплавленными поверхностями минеральных зерен. С агрегатами термически преобразованных глинистых минералов силикатные микросфера образуют точечные кристаллизационные контакты, практически не меняя свой шаровидный облик. На контактах с полевыми шпатами, поверхности которых окружены щелочным силикатным расплавом, плавление микросфер происходит более интенсивно. В результате стекловидные шарики золы-уноса меняют свою форму, большая часть из них трансформируется в полусферы. Лишь с зернами кварца частицы золовой добавки проявляют слабые взаимодействия, что обусловлено относительной тугоплавкостью минерала.



Полученные результаты являются научной основой для оптимизации технологий обжига керамической шихты. Зная особенности плавления микросфер золы-уноса и их взаимодействия с минеральным веществом глин, можно подобрать температуру обжига керамического черепка, при которой достигается наибольшая эффективность золовой добавки. Кроме того, исследования показывают возможность модифицировать глинистые смеси, вводя совместно с микросферами золы-уноса дополнительные плавни, как в виде дезинтегрированных полевых шпатов, так и в виде химических добавок.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Сообщество рецензентов Международного научно-исследовательского журнала

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11.6>

Conflict of Interest

None declared.

Review

International Research Journal Reviewers Community

DOI: <https://doi.org/10.60797/mca.2026.69.11.6>

Список литературы / References

1. Асташева О.Е. Применение золошлаковых отходов в промышленности строительных материалов / О.Е. Асташева // Уголь. — 2024. — № 2 (1177). — С. 85–88.
2. Бариева Э.Р. Использование золошлаковых отходов Казанской ТЭЦ-2 в строительной промышленности / Э.Р. Бариева, А.И. Агаева, Э.А. Королев // Безопасность жизнедеятельности. — 2005. — № 7. — С. 44–45.
3. Худякова Л.И. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанции / Л.И. Худякова, А.В. Залуцкий, П.Л. Палеев // Техносферная безопасность. — 2019. — № 4 (3). — С. 375–391.
4. Макаренко С.В. Производство зольной строительной керамики на основе золошлаковых отходов ТЭЦ Иркутской области — пример наилучшей доступной технологии их утилизации / С.В. Макаренко, К.О. Васильев, О.В. Хохряков [и др.] // Известия КГАСУ. — 2020. — № 4 (54). — С. 54–61.
5. Бариева Э.Р. Моделирование состава керамической шихты с использованием золошлаковых отходов Казанской ТЭЦ-2 / Э.Р. Бариева, Э.А. Королев, Е.С. Егорова // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. — 2009. — № 7-8. — С. 119–122.
6. Немущенко Д.А. Строительная керамика с высокими эксплуатационными характеристиками на основе твердых отходов / Д.А. Немущенко, В.В. Ларичкин, М.Т. Муравьев [и др.] // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. — 2024. — Т. 32. — № 2. — С. 136–154.
7. Сайбулатов С.Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС / С.Ж. Сайбулатов. — Москва: Стройиздат, 1990. — 248 с.
8. Шевандо В.В. Физико-химические процессы, протекающие при обжиге керамического кирпича с использованием золы ТЭС и карбонатного шлама / В.В. Шевандо, М.П. Шевандо, В.З. Абдрахимов [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2006. — Т. 13. — № 5. — С. 23–29.
9. Баранов Е.В. Анализ рынка и потребительских свойств керамического кирпича / Е.В. Баранов, С.С. Сазанов, Т.И. Шелковникова // Вестник БГТУ. — 2019. — № 12. — С. 8–16.
10. Бариева Э.Р. Влияние золошлаковых добавок на процессы изготовления керамического кирпича / Э.Р. Бариева, Э.А. Королев // Безопасность жизнедеятельности. — 2015. — № 4. — С. 44–47.
11. Соболев Р.Н. Процесс образования расплава при нагревании кварц-полевошпатовых пород / Р.Н. Соболев, В.В. Мальцев // Доклады Академии наук. — 2011. — Т. 438. — № 5. — С. 671–674.
12. Соболев Р.Н. Температурный интервал образования расплава при нагревание силикатных минералов / Р.Н. Соболев, В.В. Мальцев // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отл. Геол. — 2015. — Т. 90. — Вып. 2. — С. 85–90.
13. Августиник А.И. Керамика / А.И. Августиник. — Ленинград: Стройиздат, 1975. — 592 с.
14. Долгий В.П. Влияние железосодержащего металлургического шлака на формирование структуры керамического кирпича на основе монтмориллонитовой глины Кыштырлинского месторождения Тюменской области / В.П. Долгий, В.З. Абдрахимов // Башкирский химический журнал. — 2008. — Т. 15. — № 2. — С. 145–148.
15. Габидуллин М.Г. Изучение механизма повышения прочности пористого черепка на основе среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины с натрий-содержащей добавкой / М.Г. Габидуллин, А.Р. Мавлюбердинов // Известия КазГАСУ. — 2009. — № 2 (12). — С. 238–241.
16. Шишакина О.А. Применение плавней в производстве керамических материалов / О.А. Шишакина, А.А. Паламарчук // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2019. — № 11. — С. 105–109.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Astaveva O.E. Primenenie zoloshlakovikh otkhodov v promishlennosti stroitelnikh materialov [The use of ash and slag waste in the building materials industry] / O.E. Astaveva // Ugol [Coal]. — 2024. — № 2 (1177). — P. 85–88. [in Russian]
2. Barieva E.R. Ispolzovanie zoloshlakovikh otkhodov Kazanskoi TETs-2 v stroitelnoi promishlennosti [Use of ash and slag waste from Kazan Thermal Power Plant No. 2 in the construction industry] / E.R. Barieva, A.I. Agaeva, E.A. Korolev // Bezopasnost zhiznedeyatelnosti [Life Safety]. — 2005. — № 7. — P. 44–45. [in Russian]

3. Khudyakova L.I. Ispolzovanie zoloshlakovikh otkhodov teplovikh elektrostantsii [Use of ash and slag waste from thermal power plants] / L.I. Khudyakova, A.V. Zalutskii, P.L. Paleev // Tekhnosfernaya bezopasnost [Technosphere Safety]. — 2019. — № 4 (3). — P. 375–391. [in Russian]
4. Makarenko S.V. Proizvodstvo zolnoi stroitelnoi keramiki na osnove zoloshlakovikh otkhodov TETs Irkutskoi oblasti — primer nailuchshei dostupnoi tekhnologii ikh utilizatsii [Production of ash-based construction ceramics from ash and slag waste from thermal power plants in the Irkutsk region — an example of the best available technology for their utilisation] / S.V. Makarenko, K.O. Vasilev, O.V. Khokhryakov [et al.] // Izvestiya KGASU [Proceedings of the KSAA]. — 2020. — № 4 (54). — P. 54–61. [in Russian]
5. Barieva E.R. Modelirovaniye sostava keramicheskoi shikhti s ispolzovaniem zoloshlakovikh otkhodov Kazanskoi TETs-2 [Modelling the composition of ceramic charge using ash and slag waste from Kazan CHPP-2] / E.R. Barieva, E.A. Korolev, Ye.S. Yegorova // Izvestiya VUZov. Problemy energetiki [University News. Energy Issues]. — 2009. — № 7-8. — P. 119–122. [in Russian]
6. Nemushchenko D.A. Stroitelnaya keramika s visokimi ekspluatatsionnymi kharakteristikami na osnove tverdikh otkhodov [High-performance building ceramics based on solid waste] / D.A. Nemushchenko, V.V. Larichkin, M.T. Muravev [et al.] // Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhbi narodov. Seriya: Ekologiya i bezopasnost zhiznedeyatelnosti [Bulletin of the Russian University of Friendship of Peoples. Series: Ecology and Life Safety]. — 2024. — Vol. 32. — № 2. — P. 136–154. [in Russian]
7. Saibulatov S.Zh. Resursosberegayushchaya tekhnologiya keramicheskogo kirkicha na osnove zol TES [Resource-saving technology for ceramic bricks based on TPP ash] / S.Zh. Saibulatov. — Moscow: Stroiizdat, 1990. — 248 p. [in Russian]
8. Shevando V.V. Fiziko-khimicheskie protsessi, protekayushchie pri obzhige keramicheskogo kirkicha s ispolzovaniem zoli TES i karbonatnogo shlama [Physical and chemical processes occurring during the firing of ceramic bricks using TPP ash and carbonate sludge] / V.V. Shevando, M.P. Shevando, V.Z. Abdurakhimov [et al.] // Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemical Journal]. — 2006. — Vol. 13. — № 5. — P. 23–29. [in Russian]
9. Baranov Ye.V. Analiz rinka i potrebitelskikh svoistv keramicheskogo kirkicha [Analysis of the market and consumer properties of ceramic bricks] / Ye.V. Baranov, S.S. Sazanov, T.I. Shelkovnikova // Vestnik BGTU [Bulletin of BSTU]. — 2019. — № 12. — P. 8–16. [in Russian]
10. Barieva E.R. Vliyanie zoloshlakovikh dobavok na protsess izgotovleniya keramicheskogo kirkicha [The influence of ash and slag additives on the manufacturing processes of ceramic bricks] / E.R. Barieva, E.A. Korolev // Bezopasnost zhiznedeyatelnosti [Life Safety]. — 2015. — № 4. — P. 44–47. [in Russian]
11. Sobolev R.N. Protsess obrazovaniya rasplava pri nagrevanii kvarts-polevoshpatovikh porod [The process of melt formation during heating of quartz-feldspar rocks] / R.N. Sobolev, V.V. Maltsev // Dokladi Akademii nauk [Reports of the Academy of Sciences]. — 2011. — Vol. 438. — № 5. — P. 671–674. [in Russian]
12. Sobolev R.N. Temperaturnii interval obrazovaniya rasplava pri nagrevanii silikatnikh mineralov [Temperature range of melt formation during heating of silicate minerals] / R.N. Sobolev, V.V. Maltsev // Byul. Mosk. o-va ispitatelyei prirodi. Otl. Geol. [Bulletin of the Moscow Society of Naturalists. Geology Section] — 2015. — Vol. 90. — Iss. 2. — P. 85–90. [in Russian]
13. Avgustinik A.I. Keramika [Ceramics] / A.I. Avgustinik. — Leningrad: Stroiizdat, 1975. — 592 p. [in Russian]
14. Dolgii V.P. Vliyanie zhelezosoderzhashchego metallurgicheskogo shlaka na formirovanie strukturi keramicheskogo kirkicha na osnove montmorillonitovo glini Kishtirlinskogo mestorozhdeniya Tyumenskoi oblasti [The influence of iron-containing metallurgical slag on the formation of the structure of ceramic bricks based on montmorillonite clay from the Kyshtyrlinsky deposit in Tyumen Oblast] / V.P. Dolgii, V.Z. Abdurakhimov // Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemical Journal]. — 2008. — Vol. 15. — № 2. — P. 145–148. [in Russian]
15. Gabidullin M.G. Izuchenie mekhanizma povisheniya prochnosti poristogo cherepka na osnove sredneplastichnoi Sarai-Chekurchinskoi glini s natrii-soderzhashchei dobavkoi [Study of the mechanism for increasing the strength of porous shards based on medium-plastic Saray-Chekurchinsk clay with a sodium-containing additive] / M.G. Gabidullin, A.R. Mavlyuberdinov // Izvestiya KazGASU [Proceedings of KazSASU]. — 2009. — № 2 (12). — P. 238–241. [in Russian]
16. Shishakina O.A. Primenenie plavnei v proizvodstve keramicheskikh materialov [The use of flux in the production of ceramic materials] / O.A. Shishakina, A.A. Palamarchuk // Mezhdunarodniy zhurnal prikladnikh i fundamentalnikh issledovanii [International Journal of Applied and Fundamental Research]. — 2019. — № 11. — P. 105–109. [in Russian]