

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК – ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



**Акимошкина Галина Валерьевна**

**СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ  
МИКРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

**Д и с с е р т а ц и я**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук  
Фоменко Елена Викторовна

Красноярск – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Керамические материалы.....	11
1.1.1 Классификация керамических материалов.....	11
1.1.2 Строение и свойства керамических материалов.....	14
1.1.3 Сырье для производства керамических материалов.....	21
1.1.4 Основные стадии керамической технологии.....	26
1.2 Энергетические угли и летучие золы угольных ТЭЦ.....	31
1.2.1 Минеральные компоненты энергетических углей и их термохимические преобразования в процессе сжигания.....	31
1.2.2 Характеристика энергетических зол и основные направления их использования.....	34
1.2.3 Дисперсные частицы энергетических зол.....	39
1.2.4 Керамические материалы на основе энергетических зол.....	41
Выводы к литературному обзору.....	49
Глава 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	51
2.1 Исходное сырье для выделения узких фракций дисперсных микросфер.....	51
2.2 Методики выделения узких фракций дисперсных микросфер.....	54
2.3 Методики исследования физико-химических свойств узких фракций дисперсных микросфер.....	62
2.4 Методики получения стеклокерамических материалов на основе узких фракций дисперсных микросфер.....	66
2.5 Методики определения характеристик стеклокерамических материалов на основе узких фракций дисперсных микросфер.....	67

Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР.....	71
3.1 Методологическая основа выделения узких фракций дисперсных микросфер.....	71
3.2 Изучение физико-химических свойств узких фракций дисперсных микросфер.....	73
3.2.1 Насыпная плотность и распределение частиц по размеру узких фракций дисперсных микросфер.....	73
3.2.2 Химический и фазовый составы узких фракций дисперсных микросфер.....	78
3.2.3 Состав стеклофазы узких фракций дисперсных микросфер	86
3.2.4 Морфология дисперсных микросфер.....	88
3.2.5 СЭМ-ЭДС исследование состава индивидуальных микросфер.....	91
Глава 4 СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР.....	107
4.1 Термохимические и фазовые превращения дисперсных микросфер макрокомпонентных составов $[\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}]$ и $[\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}]$ .....	109
4.2 Стеклокерамические материалы на основе узких фракций дисперсных микросфер макрокомпонентного состава $[\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}]$ .....	118
4.3 Керамические материалы на основе узких фракций дисперсных микросфер макрокомпонентного состава $[\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}]$	123
ВЫВОДЫ.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	155

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В работе используются следующие сокращения и обозначения.

AR – кислотная обработка в смеси концентрированных азотной  $\text{HNO}_3$  и соляной  $\text{HCl}$  кислот

$d_{10}$  – 10 % частиц меньше указанного размера

$d_{50}$  – 50 % частиц меньше указанного размера

$d_{90}$  – 90 % частиц меньше указанного размера

ВСК – водная суспензия микрокремнезема

ГРЭС – государственная районная электростанция

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ЗШО – золошлаковые отходы

КФ – крупная фракция

МФ – мелкая фракция

МПП – минимизация производной разницы

п.п.п. – потери при прокаливании

PM – от англ. «particulate matter» – твёрдые мелкодисперсные частицы, находящиеся в атмосферном воздухе во взвешенном состоянии

$\text{PM}_{10}$  – частицы с аэродинамическим диаметром меньше 10 мкм

$\text{PM}_{2.5}$  – частицы с аэродинамическим диаметром менее 2,5 мкм

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЭС – тепловая электростанция

ТЭЦ – тепловая электроцентраль

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Создание эффективных ресурсосберегающих технологий производства керамических материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками является одной из важных задач современного материаловедения. В условиях истощения природных ресурсов особую актуальность приобретает вовлечение в керамическое производство техногенных отходов, разработка на их основе новых композиций с улучшенной микроструктурой, повышенной прочностью, химической стойкостью. Эффективное использование крупнотоннажных отходов становится не просто экологической необходимостью, а превращается в экономически обоснованный фактор, способный значительно повысить конкурентоспособность производства.

Тепловые электростанции, вырабатывая энергию в процессе пылевидного сжигания угля, образуют большие объемы зольных отходов. Согласно данным Минэнерго России, к 2024 году на специализированных золоотвалах накоплено порядка 1,3 млрд. тонн отходов, при этом ежегодно образуется около 18 млн. тонн, из которых повторно применяется около 30% [1]. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40% дисперсных частиц размером менее 10 мкм [2]. Эти частицы относятся к антропогенным загрязнителям атмосферы – взвешенным веществам  $PM_{10}$  (от англ. *particulate matter*), включая особо опасные частицы размером менее 2,5 мкм –  $PM_{2.5}$ . Значительное сокращение объемов зольных отходов и экологически опасных дисперсных частиц становится возможным за счет вовлечения в переработку микросфер размером <10 мкм определенного состава, которые потенциально пригодны для получения материалов различного назначения.

Перспективность дисперсных микросфер энергетических зол для получения стеклокерамических материалов определяется их составом, включающим макрокомпоненты  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $FeO$ , высоким содержанием стеклофазы, морфологией и микроструктурой частиц порошкового техногенного сырья. Размер микросфер является ключевой технологической переменной в керамическом

производстве, определяя, наряду с составом, улучшенную микроструктуру и свойства разрабатываемых композитов, а получение материалов только из зольных отходов без добавок и связующих, исключая энергоемкую стадию размола, позволяет упростить технологический процесс.

Актуальность данной работы в целом обуславливается растущим спросом на новые материалы, сочетающие в себе эффективность и экологичность, поиском инновационных технологических решений для их создания, необходимостью защиты окружающей среды за счет перехода к перспективным технологиям переработки техногенных отходов в неорганические материалы, решения экологических проблем угольной энергетики.

**Степень разработанности темы.** Состав энергетических зол неоднороден и значительно варьируется, поэтому без предварительной классификации их традиционно рассматривают как сырье низкого технологического уровня, которое используют при дорожном строительстве, рекультивации горных выработок, производстве цементного клинкера, смешанных цементов, стабилизации грунтов и цементации почв. Качественное разделение летучих зол на фракции определенного размера и состава позволяет превратить крупнотоннажные отходы теплоэнергетики в ценное минеральное сырье техногенного происхождения. Наличие в летучих золах микросфер размером  $<10$  мкм положительно сказывается на свойствах получаемых материалов, таких как реологические, тепловые и реакционно-кинетические характеристики, прочность и твердость. Отсутствие эффективных технологических схем выделения из летучих зол фракций дисперсных микросфер с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками не позволяет определить потенциал их применения в высокотехнологичных областях. Отсутствие систематических данных о составе индивидуальных микросфер ограничивает формирование однозначного представления о механизме образования зольных  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$  и препятствует возможности целенаправленно влиять на их эмиссию.

**Цель работы** – установление закономерностей процесса получения стеклокерамических материалов с комплексом заданных свойств на основе

дисперсных микросфер, выделенных из энергетических зол от пылевидного сжигания углей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение ключевых стадий процесса выделения узких фракций дисперсных микросфер из энергетических зол, образующихся при сжигании каменных и бурых углей.
2. Исследование физико-химических характеристик дисперсных микросфер макрокомпонентного состава, включающего оксиды кремния, алюминия, кальция и железа, как основы для получения стеклокерамических материалов.
3. Получение стеклокерамических материалов на основе фракций дисперсных микросфер.
4. Тестирование свойств полученных материалов с определением стандартных показателей в зависимости от целевого назначения.

**Научная новизна.** Впервые определены ключевые стадии процесса выделения из энергетических зол, образующихся при сжигании разных типов углей, узких фракций дисперсных микросфер определенного состава со средним диаметром от 1 до 10 мкм, включающие аэродинамическую классификацию и магнитную сепарацию.

Установлены общие закономерности изменения химического и фазового состава фракций дисперсных микросфер в зависимости от их размера и типа сжигаемого угля. Определены структурообразующие минеральные прекурсоры дисперсных микросфер  $PM_{10}$ , образующихся при сжигании каменных и бурых углей.

Впервые установлены термохимические и фазовые превращения дисперсных микросфер макрокомпонентного состава в системе  $[SiO_2-Al_2O_3-FeO]$  и  $[CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO]$  при формировании стеклокерамических материалов на их основе. Определены условия получения материалов с повышенной прочностью, заданной пористостью, химической стойкостью и магнитными свойствами.

Выявлена зависимость физико-химических характеристик стеклокерамических материалов от условия их формирования, размера и состава

дисперсных микросфер энергетических зол. Установлено, что с увеличением температуры обжига возрастает кажущаяся плотность стеклокерамических образцов на основе дисперсных микросфер, снижаются водопоглощение, открытая пористость и размер пор, одновременно повышаются прочность и кислотоустойчивость.

**Практическая значимость.** Разработан эффективный способ переработки дисперсных микросфер энергетических зол в стеклокерамические материалы оптимальной структуры с комплексом требуемых показателей в зависимости от целевого назначения. Полученные материалы открывают широкие перспективы для создания теплоизоляционной керамики, высокоэффективных микрофильтрационных мембран, тонкой и высокоплотной керамики, а также магнитомягких композитов. Они демонстрируют устойчивость к агрессивным средам и высоким температурам, что делает их пригодными для использования в специализированных установках. Результаты исследования служат основой для разработки новых наукоемких технологий комплексной переработки крупнотоннажных отходов тепловой энергетики в неорганические материалы с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками.

**Методы исследования.** Выделение фракций дисперсных микросфер с узким распределением частиц по размерам в интервале от 1 до 10 мкм из энергетических зол реализовано методами аэродинамической классификации и магнитной сепарации, формирование на их основе стеклокерамических материалов выполнено методом прямого спекания компактированных порошковых образцов. Все полученные образцы были охарактеризованы физико-химическими (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, синхронный термический анализ) и химическими методами исследования; стандартные показатели керамических материалов определены по соответствующим ГОСТам, устанавливающим методики определения, аппаратное оформление и метрологические нормы точности.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Получение фракций дисперсных микросфер со средним диаметром от 1 до 10 мкм из энергетических зол, образующихся при сжигании каменных и бурых углей.
2. Взаимосвязь концентраций макрокомпонентов дисперсных микросфер  $PM_{10}$  и составов структурообразующих минералов.
3. Закономерности термохимических и фазовых превращений дисперсных микросфер макрокомпонентного состава  $[SiO_2-Al_2O_3-FeO]$  и  $[CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO]$  в процессе формирования стеклокерамических материалов.
4. Влияние условий твердофазного синтеза, размера и состава дисперсных микросфер на характеристики стеклокерамических материалов.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе современных физико-химических методов анализа. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными.

Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на XIII Международном Российско-Казахстанском симпозиуме «Углекими́я и экология Кузбасса» (г. Кемерово, 2024), XVIII Международном симпозиуме «Фундаментальные и прикладные проблемы науки» (г. Миасс, 2023), IV Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (г. Апатиты, 2023), XIX Всероссийском симпозиуме с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях» (г. Красноярск, 2018).

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР Института химии и химической технологии СО РАН по проектам № АААА-А17-117021310222-4 «Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами» (2017-2020), № 121031500198-3 «Развитие научных основ формирования функциональных материалов с заданными свойствами на основе сложных оксидных систем и микросфер энергетических зол»

(2021-2025); проектам РФФИ-ККФН № 18-43-240002 (АААА-А18-118101290006-5) «Разработка облегченных высокопрочных пропантов на основе узких фракций микросфер энергетических зол» (2018-2020) и РФФИ № 22-27-20039 (122040100062-2) «Состав, строение и маршруты образования экологически опасных дисперсных микросфер  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$  энергетических зол от сжигания углей Канско-Ачинского бассейна» (2022-2023), РФФИ № 23-19-00269 «Электро / баромембранное разделение многокомпонентных растворов электролитов на основе электропроводящих нанопористых мембран» (2023-2025).

**Личный вклад автора** состоит в проведении основного объёма описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке, интерпретации и представлении полученных данных, подготовке и оформлении публикаций.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также материалы и тезисы 4 докладов на международных и российских конференциях.

**Объём и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка цитируемой литературы из 225 наименований. Работа изложена на 160 страницах, содержит 40 рисунков, 26 таблиц, 6 приложений.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Тема диссертации соответствует паспорту научной специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ», а изложенный материал и полученные результаты соответствуют п.4. «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты, п.9 «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Керамические материалы

### 1.1.1 Классификация керамических материалов

Керамика – поликристаллический материал, получаемый спеканием неметаллических порошков природного и/или искусственного происхождения [3]. Главными преимуществами керамических изделий являются: высокая твердость, стойкость к истиранию, высокие рабочие температуры, устойчивость к коррозии в различных средах, низкие значения теплопроводности и электропроводимости. Однако хрупкость, низкая ударная вязкость, низкая прочность на растяжение, незначительная упругая деформация ограничивают сферы применения керамических изделий в технике.

Керамика объединяет широкий класс материалов, различающихся по составу сырья, структуре, свойствам и областям применения изделия (рисунок 1.1). Общей классификации керамики не существует. По отдельным характеристикам керамические изделия можно разделить:

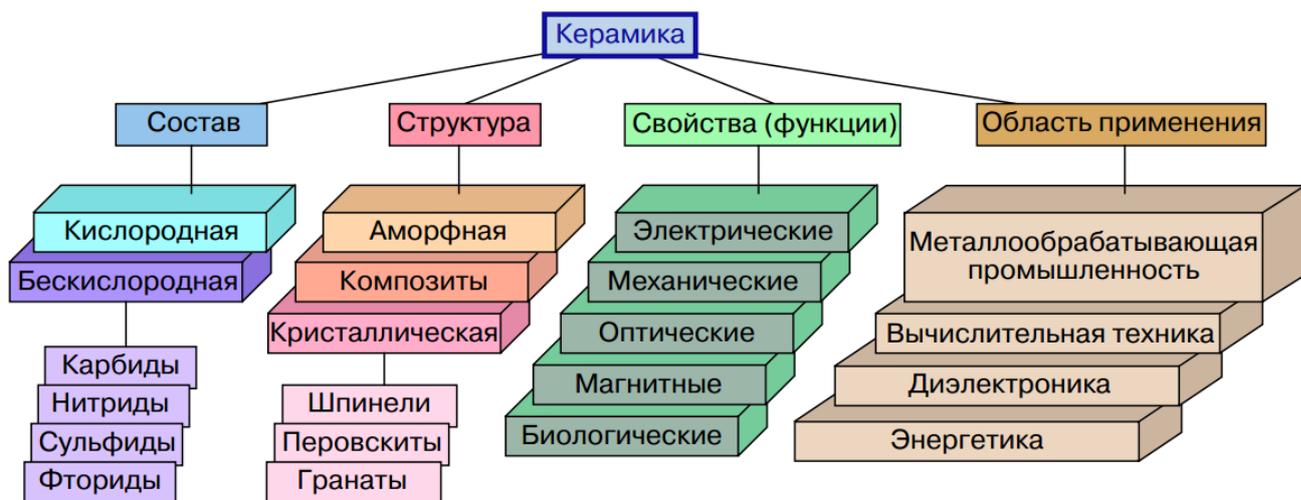


Рисунок 1.1 – Классификация керамических материалов [4].

- По плотности керамические изделия делят на *плотные*, характеризующиеся водопоглощением менее 5%, не пропускающие жидкости и газы, и *пористые* – с водопоглощением более 5%, легко впитывающие воду [5].
- По качеству переработки сырья керамику делят на *грубую* с неоднородной, зернистой структурой изделия после обжига, это обычно пористая керамика, пропускающая воду, и *тонкую* с однородной гладкой структурой, которую обычно получают из сырья с частицами очень мелкого помола. Грубую керамику часто покрывают глазурью для защиты от воды; тонкую керамику также покрывают глазурью для придания твердости.
- По температуре плавления керамические материалы подразделяются на *легкоплавкие* – температура плавления ниже 1350 °С, *тугоплавкие* – температура плавления 1350-1580 °С, *огнеупорные* – 1580-2000 °С, *высшей огнеупорности* – более 2000 °С [6].

По составу керамику можно условно подразделить на 3 группы: *оксидную*, *бескислородную (безоксидную)* и *металлокерамику* [7].

1) *Оксидную керамику* получают из оксидов различных элементов: Al, Mg, Zr, Si, Be, U. Такая керамика состоит в основном из кристаллических фаз и пор. Аморфная (стекло) фаза появляется только за счет примесей. Оксидная керамика обладает повышенной твердостью, огнеупорностью, химической стойкостью в кислотах, щелочах, на воздухе. Рабочие температуры достигают 80-90 % от температур плавления (от 2000 до 3300 °С). Однако резких перепадов температуры такая керамика не выдерживает.

Пористая керамика этой группы используется как материал для теплоизоляции и огнеупорной футеровки камер сгорания, металлургических печей и ковшей (динасовый, магнезитовый, шамотный кирпич). Пористую керамику также применяют в качестве фильтров для различных жидкостей.

Плотная и мелкозернистая (размер зерен 1-5 мкм) тонкая керамика применяются в приборостроении, электротехнике и электронике. Это, например, ферриты – высокочастотные магнитомягкие материалы из оксидов железа

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , спеченных или сплавленных в монокристалл без пор. Есть и магнитотвердые ферриты – электрофарфор для изоляторов. Существует специальная конденсаторная керамика (ультрафарфор, стеатит  $\text{TiO}_2$ ) с высоким значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

2) *Бескислородная (безоксидная) керамика* – это карбиды  $\text{Me}_x\text{C}_y$ , нитриды  $\text{Me}_x\text{N}_y$ , бориды  $\text{Me}_x\text{B}_y$  и т. п. Это тугоплавкие соединения, их огнеупорность достигает  $3500^\circ\text{C}$ , а твердость приближается к твердости алмаза. Они обладают высокой износостойкостью и жаростойкостью. Карборунд  $\text{SiC}$  – твердый, химически стойкий, легкий, жаростойкий материал. Из него делают чехлы термопар, нагреватели для печей, детали двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин, шлифовальные диски, защитные покрытия на графите. Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  стоек в расплавленных металлах и шлаках. Применяется для деталей газовых турбин, жаростойких инструментов, тиглей, кристаллизаторов, деталей насосов для перекачки расплавленных металлов.

3) *Керамико-металлические материалы, или керметы*, синтезируют путем перемешивания порошков металла и керамического тугоплавкого соединения, которое может быть как оксидным, так и бескислородным. Полученная смесь порошков прессуют и спекают. Металл повышает пластичность и вязкость т.е. играет роль связки. В качестве связок так же используют кобальт, никель, железо, молибден. При этом возрастает и предел прочности изделия. Наиболее распространены инструментальные твердые сплавы. Из них делают режущие пластины для сверл, фрез, резцов, зенкеров, а также штампы, волокна, бурильные инструменты. Они состоят из карбидов вольфрама, титана, тантала и кобальтовой связки. Применяются также материалы  $\text{Cr}_7\text{C}_3\text{-Ni}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ,  $\text{BeO-W}$ .

В настоящее время практически нет областей промышленности, где не используют керамические изделия, поэтому наиболее обширной является классификация по назначению. Строительная, техническая, огнеупорная, художественно-бытовая, теплоизоляционная, санитарная-техническая и

специальная керамики занимают свое место в пищевой, производственной, строительной индустрии, медицине и других отраслях.

Техническую керамику, которую также называют инженерной, можно условно разделить на две основные группы: *конструкционную* или структурную – эта керамика используется для создания механически стойких конструкций, *функциональную* – керамика со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими функциями. Для конструкционной керамики основными являются механические свойства: прочность на изгиб, сопротивление раздавливанию, износостойкость, упругость, коэффициент термического расширения [3]. Функциональная керамика более разнообразна по составу и свойствам и направлена на решение конкретной функциональной задачи (таблица 1.1). Учитывая требования к достижению определенного физического эффекта, синтез функциональной керамики наиболее динамично развивающаяся отрасль научных исследований. Кроме требований к механическим свойствам для функциональных керамик, также, в зависимости от назначения, предъявляются требования к стойкости в агрессивных средах (кислых и щелочных), устойчивости при высоких температурах, биоэнертности.

### **1.1.2 Строение и свойства керамических материалов**

Главное отличие между керамическими материалами заключается в соотношении фаз, которое и определяет свойства. Керамика всегда многофазна: она содержит кристаллическую, стекловидную и газовую фазы в различных пропорциях [5].

**Таблица 1.1** – Классификация функциональной керамики [8]

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Используемые соединения
1	2	3	4
Электрокерамика	Электропроводимость, электроизоляционные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства	Интегральные схемы, конденсаторы, вибраторы, зажигатели, нагреватели, термисторы, транзисторы, фильтры, солнечные батареи, твердые электролиты	BeO, MgO, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC, B <sub>4</sub> C, TiC, CdS, титанаты, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Магнетокерамика	Магнитные свойства	Головки магнитной записи, магнитные носители, магниты	Магнитомягкие и магнитотвердые ферриты
Оптокерамика	Прозрачность, поляризация, флуоресценция	Лампы высокого давления, ИК-прозрачные окна, лазерные материалы, световоды, элементы оптической памяти, экраны дисплеев, модуляторы	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ThO <sub>2</sub> , ZnS, CdS
Хемокерамика	Абсорбционная и адсорбционная способность, каталитическая активность, коррозионная стойкость	Сорбенты, катализаторы и их носители, электроды, датчики влажности газов, элементы химических реакторов	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO, SiO <sub>2</sub> , MgO, BaS, CeS, TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, титаниды
Биокерамика	Биологическая совместимость, стойкость к биокоррозии	Протезы зубов, суставов	Системы оксидов

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Термокерамика	Жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность, теплопроводность, коэффициент термического расширения (КТР), теплоемкость	Огнеупоры, тепловые трубы, футеровка высокотемпературных реакторов, электроды для металлургии, теплообменники, теплозащита	SiC, TiC, B <sub>4</sub> C, TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BeS, CeS, BeO, MgO, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO, композиты
Механокерамика	Твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, КТР, термостойкость	Керамика для тепловых двигателей, уплотнительная, антифрикционная и фрикционная керамики, режущий инструмент, пресс-инструмент, направляющие и другие износостойкие детали	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC, TiB <sub>2</sub> , ZnB <sub>2</sub> , TiC, TiN, WC, B <sub>4</sub> C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BN, композиты
Ядерная керамика	Радиационная стойкость, жаропрочность, сечение захвата нейтронов, жаростойкость, огнеупорность, радиоактивность	Ядерное горючее, футеровка реакторов, экранирующие материалы, поглотители излучения, поглотители нейтронов	UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub> , UC, US, ThS, SiC, B <sub>4</sub> C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO
Сверхпроводящая керамика	Электропроводимость	Линии электропередач, МГД- генераторы, накопители энергии, интегральные схемы, железнодорожный транспорт на магнитной подвеске, электромобили	Оксидные системы: La-Ba-Cu-O La-Sr-Cu-O Y-Ba-Cu-O

- Кристаллическая фаза состоит из твердых растворов и химических соединений. Это основная фаза, которая определяет жаропрочность, прочностные и другие характеристики керамики. Большая энергия связи между атомами, обусловленная ковалентными или ионными связями, определяет высокие твердость и температуры плавления керамических материалов. Такая сильная межатомная связь так же повышает сопротивление деформации, поэтому специальной упрочняющей обработки для керамики не требуется.
- Стекловидная, или аморфная фаза – это связка; ее количество может колебаться в широких пределах: от 1 до 40%. Она облегчает технологию производства, но при этом снижает прочность и термостойкость. Наличие стеклофазы в керамике конструкционного и инструментального назначения недопустимо, т.к. она способствует деградации прочностных характеристик материала.
- Газовая фаза находится в порах керамики. Керамика разделяют на пористую и плотную по соотношению пор к объему материала. В технике чаще используется плотная керамика, но и она содержит определенную долю пор.

Структура керамики представлена зернами кристаллической фазы с прочными, но хрупкими контактами на границе зерен, где и происходит основное разрушение материала (рисунок 1.2). Размер и геометрия зерен кристаллических фаз, состав и распределение стеклофазы, наличие пор, а также природа химических связей в керамическом образце определяют свойства керамических материалов [9].

Требования, предъявляемые к керамическим материалам, соответствуют тем воздействия, которые они будут испытывать при эксплуатации. Свойства керамики определяются ее составом, структурой и пористостью. Среди основных свойств керамических материалов [10, 11]:

- Микростроение. Строение керамики сформировано взаимным сочетанием и распределением кристаллической, стекловидной (аморфной) и газовой фаз. Изучение микроструктуры и текстуры позволяет оценить особенности строения

керамики. Микроструктура определяется природой кристаллических фаз, характер их строения и сочетания с аморфной фазой и порами. Текстура определяет объем пор, их размеры, строение, форму и взаимное расположение в изделии.

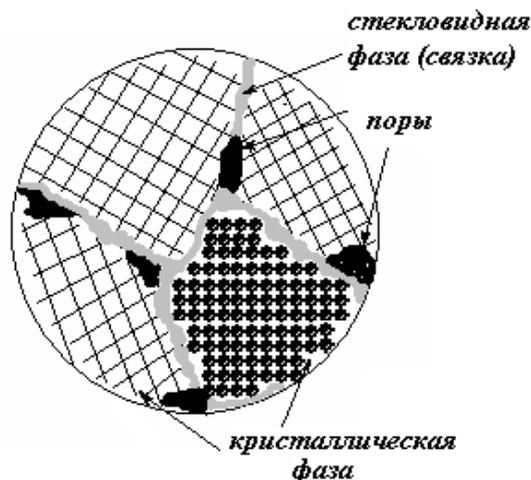


Рисунок 1.2 – Структура керамического изделия [12]

- Пористость и проницаемость. Объем и характер распределения пористости определяет строение твердого вещества керамического изделия. Поры можно разделить на закрытые (недоступные для проникновения жидкости и газа), тупиковые (заполняемые жидкостью или газом, но не влияющие на проницаемость керамики) и каналобразующие (открытые с обоих концов поры, создающие поровые каналы). Особенности пористости характеризуют такими показателями как плотность, пористость, водопоглощение, удельная поверхность.
- Механическая прочность. Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению от действия внутренних напряжений, возникающих при приложении нагрузки или других факторов. Прочностные свойства керамики оцениваются величинами прочности при сжатии, изгибе, скручивании и растяжении. Методы испытания физико-механических показателей различных керамических изделий регламентированы ГОСТами и ТУ. В таблице 1.2 представлены значения кажущейся пористости и предела прочности при сжатии и изгибе для керамических изделий различного назначения. Значение предела прочности на

изгиб значительно ниже, чем значение предела прочности при сжатии. Наибольшее значение предела прочности на сжатие характерно для керамических материалов с минимальной кажущейся пористостью.

**Таблица 1.2** – Пористость и прочность различных видов керамики [5]

Керамика	Кажущаяся пористость, %	Предел прочности, МПа	
		при сжатии	при изгибе
Строительный кирпич	15-20	7,5-20	1,5-3
Огнеупорные материалы:			
обычные	20-30	20-50	4-10
плотные	10-16	50-100	10-20
Фаянс	20	100	10-20
Полуфарфор	10	130-250	25-30
Фарфор	0,5-1	300-500	25-40
Вакуумная корундовая керамика	0-0,5	от 400 до 1500	от 150 до 600
Теплоизоляционный огнеупорный кирпич с кажущейся плотностью, г/см <sup>3</sup>			
0,4-0,5	87-70	1,5-2	–
1-1,3	60-50	4-6	–

- Термомеханические свойства. Для керамики, работающей при высоких температурах, важными характеристиками являются следующие: кратковременная прочность при температурах предполагаемой службы, температура определённой степени деформации под постоянной нагрузкой, ползучесть (пластинчатая деформация), длительная прочность в области температур службы (при пластинчатой деформации).
- Теплофизические свойства. Теплопроводность керамических материалов устанавливает то количество тепла, которое проходит через материал при

определенном градиенте температур. В керамических материалах тепло в основном переносится за счет упругих колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. Теплопроводность для керамических материалов напрямую зависит от состава, объемной массы, вида и размера пор и резко возрастает с увеличением влажности изделия, так как теплопроводность воды выше теплопроводности воздуха в 20 раз. Замерзание воды в порах материала ведет к дальнейшему резкому возрастанию его теплопроводности, поскольку теплопроводность льда больше теплопроводности абсолютно плотного керамического изделия ~ в 2 раза, больше теплопроводности воды в 4 раза и больше теплопроводности воздуха в 80 раз.

- Термические свойства. По способности противостоять воздействию высоких температур керамические материалы характеризуются рядом термических свойств, к которым могут быть отнесены огнеупорность, постоянство объема при высоких температурах, термическая стойкость и термическое старение.

- Химические свойства. Химическая стойкость представляет собой способность керамического материала противостоять растворяющему или разрушающему действию жидкого, твердого или газообразного вещества. Пористость кислотостойкой керамики снижает ее сопротивление растворению или химическому разрушению.

- Электрофизические свойства. Электрофизические характеристики определяют сферы использования технической керамики. К важнейшим электрофизическим свойствам относят: электросопротивление, диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность. Помимо этого пьезокерамика, ферромагнитная и конденсаторная керамика дополнительно характеризуются рядом специальных электрофизических свойств.

- Точность форм и размеров. Специфика керамического производства заключается в изготовлении сырца-заготовки из исходного порошка и в последующем его обжиге. Особое значение приобретает достижение

правильности формы и размеров в массовом производстве огнеупоров, механическая обработка которых допустима лишь в очень ограниченном объеме. Величина усадки (или расширения) спрессованного сырца в сушке и обжиге, колебания этих величин, как для отдельных изделий, так и в одном изделии по различным направлениям вызывают отклонения от заданных размеров. Допустимые отклонения от размеров регламентируются соответствующими стандартами.

### **1.1.3 Сырье для производства керамических материалов**

Основная составная часть строительной, бытовой и художественной керамики – глины, главным компонентом которых являются глинистые минералы [13]. Минеральные частицы диаметром 5 мкм и меньше обеспечивают способность при затворении водой образовывать пластичную массу, сохраняющую при высыхании приданную форму, а после обжига приобретать значительную прочность. Глинистые частицы благодаря пластинчатому строению способны удерживать воду и набухать, после чего способны к скольжению относительно друг друга без потери связности. Высокую пластичность и воздушную усадку обеспечивают повышенное количество глинистых частиц в глинистом сырье. В зависимости от этого глины подразделяются на непластичные, малопластичные, умеренно-пластичные, среднепластичные и высокопластичные. Важным свойством глин является усадка т.е. уменьшение линейных размеров и объема глиняной заготовки. Воздушная усадка происходит при сушке готового изделия за счет удаления физически связанной воды и сближении частиц глины, что составляет 10-15%. Огневая усадка составляет 2-8% и происходит при обжиге керамических изделий за счет спекания, расплавления легкоплавких составляющих глин и сближении твердых частиц. Усадка выражается в процентах от первоначального размера изделия. Сумма огневой и воздушной усадки составляют полную усадку образца. Природные глины в чистом виде редко практически не используются для производства керамических

изделий. Введение добавок различного назначения позволяет изменить свойства конечного изделия.

Отощающие добавки вводят для понижения пластичности, уменьшения воздушной и огневой усадки, предотвращения деформации и трещин. В качестве отощающих добавок используют дегидратированную глину, обжигаемую при температуре 700-750 °С, шамот – зернистый керамический материал, получаемый обжигом измельченной глины при температуре обжига керамики 900-1000 °С, шлаки, золы, кварцевый песок.

Порообразующие добавки вводят для повышения пористости керамического черепка, улучшения спекаемости глин и улучшения теплоизоляционных свойств керамических изделий. К ним относятся выгорающие добавки (опилки, бурые угли, торфяная пыль, золы и др.), которые сгорая при обжиге, оставляют пустоты (поры) в керамике. Газовыделяющие добавки при обжиге разлагаются с выделением газа, например, карбонатные породы (мел, доломит, известняк) диссоциируют с выделением CO<sub>2</sub>, что ведет к порообразованию за счет пузырьков углекислого газа.

Плавни позволяют снизить температуры обжига керамических изделий. К типичным плавням относятся: железная руда, полевые шпаты, магнезит, доломит, песчаник, тальк, пегматит, перлит, стеклобой.

Для повышения пластичности сырьевых смесей при меньшем расходе воды добавляют пластифицирующие добавки высокопластичные глины (бентониты), а также поверхностно-активные вещества. С целью повысить кислотостойкость керамики в сырьевые смеси вводят песчаные смеси, затворенные жидким стеклом. Добавление оксидов металлов (железа, кобальта, хрома, титана и др.) в сырьевую смесь позволяет получать цветную керамику.

В качестве добавок так же используют отходы добычи угля и руд, переработки сельскохозяйственных продуктов и древесины, а так же отходы производства из строительных, химических и металлургических заводов (таблица 1.3).

**Таблица 1.3** – Назначение и дозировка добавок для керамических масс [6]

Наименование побочных продуктов	Преобладающее влияние добавки	Количество в шихте, %
1	2	3
<i>Отходы производства строительных материалов</i>		
Брак высушенного кирпича-сырца	Разувлажняющая	3-5
Шамот (молотый брак кирпичного производства)	Отощающая, разувлажняющая	3-10
Очажные остатки от сжигания твердого топлива в печах	Отощающая, разувлажняющая	3-5
Отходы керамзитового и аглопоритового производства	Повышающая прочность, разувлажняющая	5-10
Отходы производства минеральной ваты (корольки)	Отощающая, повышающая прочность	до 8
<i>Отходы карьеров</i>		
Отходы (отсевы) при дроблении щебня из гранита, андезитобазальта, гранодиорита, эффузивной породы, глинистых сланцев	Отощающая, понижающая прочность, улучшающая спекание	10-30
Отходы при распиловке штучного камня и вулканического туфа	Отощающая	20
<i>Отходы теплоэнергетики</i>		
Золошлаковые смеси ТЭС	Топливосодержащая, отощающая, повышающая прочность и морозостойкость	10-50
Топливные шлаки	Повышающая прочность и морозостойкость, отощающая	10-30
<i>Отходы от добычи и обогащения угля</i>		
Горелые породы из терриконов	Отощающая	10-30
Свежие выходы шахтных пород и отходы углеобогатительных фабрик	- Крупностью до 3 мм – отощающая, топливосодержащая, повышающая прочность и морозостойкость. - Крупностью до 0,5 мм – пластифицирующая, повышающая прочность	10-25
Угольный шлам	Топливосодержащая, повышающая прочность и морозостойкость	5-15

1	2	3
<i>Отходы добычи, обогащения руд и нерудных материалов</i>		
Отходы обогащения железосодержащих, хромосодержащих и марганцевых руд (шликер)	Интенсифицирующая окраску, повышающая прочность	3 – 10
Отходы гравитационного обогащения редких металлов, апатитовых руд	Отощающая, повышающая прочность	10-20
Отходы флотационного обогащения баритовых и свинцовосодержащих руд	Отощающая	10
Отходы обогащения бокситов, асбеста	Отощающая, повышающая прочность	10-20
Липариты – отходы добычи перлитовых пород	Отощающая, повышающая прочность	30
<i>Отходы металлургических заводов</i>		
Шлаки черной металлургии: доменные, ваграночные и другие	Отощающая, повышающая прочность и морозостойкость	5-25
Отвальный шлак медеплавильных заводов	Отощающая, повышающая прочность и морозостойкость	20-25
Хлоридные отходы титаномагниевого комбинатов	Пластифицирующая, повышающая прочность	0,25-0,3
Колошниковая пыль – отходы при выплавке чугуна	Улучшающая спекание, повышающая прочность, топливосодержащая	6
Красный шлам – отходы глиноземного производства	Пластифицирующая, повышающая прочность, интенсифицирует окраску	10-50
Формовочный песок – отходы литейного производства	Отощающая	10
<i>Отходы химической промышленности</i>		
Гранулированные шлаки производства фосфора и суперфосфатов	Отощающая, повышающая прочность, осветляющая черепок	15-40
Пиритные огарки – отходы производства серной кислоты (совместно с углем)	Повышающая прочность, морозостойкость, интенсифицируют окраску	4-10

продолжение таблицы 1.3

1	2	3
Отходы производства плавикового шпата	Отощающая, повышающая прочность	30
Баритовые отходы литопонного производства (в виде суспензии)	Снижающая количество высолов	4-8
Отходы дрожжевых заводов – промывочные воды после первой сепарации дрожжей	Улучшающая формуемость, сушильные свойства	4
<i>Отходы нефтепереработки</i>		
Отходы нефтеперегонных заводов, образующиеся при контактной очистке масел из нефтепродуктов (отработанная высококачественная глина или бентонит)	Пластифицирующая, снижающая формовочную влажность, повышающая прочность	4-8
Гумбрин – отход нефтепереработки	Пластифицирующая, повышающая прочность	4
<i>Отходы переработки древесины</i>		
Лигнин – отход гидролизного производства	Пластифицирующая, топливосодержащая, улучшающая сушильные свойства	4-15
Отходы картонно-рубероидного завода	Отощающая, снижающая плотность	4-10
Сульфатно-спиртовая барда, сульфатно-дрожжевая бражка, сульфатно-смоляная бражка, отходы целлюлозного производства	Пластифицирующая, улучшающая сушильные свойства	0,05-3
<i>Отходы переработки сельскохозяйственных продуктов</i>		
Лузга подсолнуха	Отощающая, топливосодержащая	3-16
Отходы крупяного производства (лузга риса, проса)	Отощающая	10-20
<i>Прочие отходы</i>		
Отход электродного производства	Топливосодержащая, отощающая	5-9
Бой оконного, бутылочного или другого легкоплавкого стекла	Повышающая прочность	5-10

### 1.1.4 Основные стадии керамической технологии

Технология изготовления керамических изделий состоит из следующих стадий: переработка сырьевой массы, измельчение, смешивание, формование изделий, удаление временной связки (сушка), обжиг, дополнительная обработка (рисунок 1.3). Для конкретного изделия эти стадии могут меняться местами, совмещаться, повторяться или отсутствовать [14].

Подготовка сырья обязательно включает в себя измельчение компонентов в мельницах разного типа с последующей сепарацией по размерам (обычно с преобладанием фракций менее 100 мкм) и смешиванием для придания массе однородности. Применяются также химические методы подготовки масс и синтеза изделий, такие как соосложение, разложение и распыление.



Рисунок 1.3 – Последовательность основных стадий керамической технологии [5]

Мокрый способ подготовки формовочной массы с измельчением и смешиванием в водной среде позволяет добиться эффективного помола и хорошей однородности. Однако для придания массе пластичности или ее гранулирования много энергии затрачивается на обезвоживание. Сухой способ подготовки сырья заключается в измельчении компонентов сырья без добавления воды, а нередко – и с их предварительной сушкой. После измельчения необходимо тщательное пылеудаление. На следующем этапе добавляют дозированное количество связки (воды) [15].

Для формования изделий используют пресс-порошок из гранулированных зерен компонентов сырья с низким содержанием связки – 3-10 % (прессование), пластическую массу (содержание связки 15-25 %) или шликер (суспензию измельченных частиц в воде) с содержанием дисперсионной среды от 25 до 50 %. Выбор способа формования определяется формой изделия: так, полые изделия формуют преимущественно шликерным литьем, протяженные изделия постоянного сечения – протяжкой пластической массы (экструзией), изделия простой формы – прессованием. Каждый из способов формования имеет несколько разновидностей, что позволяет добиться лучшего качества изделий определенной формы. Существуют несколько способов формование керамических изделий [9]:

- Пластический. При необходимости, глину естественной (карьерной) влажности увлажняют до получения сырьевой смеси с уровнем влаги от 18% до 28%. В пластическом методе производства вода образует защитный слой вокруг глинистых частичек, существенно снижая трение и облегчая их взаимодействие. Тем не менее, изготовление предметов из материалов высокой формовочной влажности предполагает многоступенчатый процесс: корректировку природных характеристик глины, включающей дробление, тонкий помол, выдержку (вылеживание), увлажнение и тщательное перемешивание. Присутствие карбонатного компонента в составе требует внедрения дополнительной стадии –

вальцевания или сухого измельчения сырья на шахтных мельницах, а также использование аналогичного оборудования для подготовки массы.

- Полусухое прессование. Полусухой способ предусматривает сушку сырья (до влажности 8-12%), затем дробление, размалывание, перемешивание. Прессование каждого сырца-образца происходит под давлением до 15 МПа. Полусухой способ прессования состоит из стадий сушки сырья до влажности 8-12%, дробления, размалывания и перемешивания. Прессование каждого сырца-образца происходит под давлением до 15 МПа. Преимуществами способа являются четкая форма, точные размеры, прочные углы и ребра формуемого изделия, но прочностные характеристики ниже, чем у изделий полученных способом пластического формования, поскольку сцепление лучше в образцах с повышенной влажности. Вода смачивает наружную поверхность частиц, при этом нет полного набухания, и поэтому частицы не сообщают массе пластичность и подвижность. Добавление незначительного количества воды снижает трение между минеральными составляющими. При полусухом способе подготовки сырья требуется на 30% меньше производственных площадей (при одинаковой мощности завода), и на 20-24% меньше обслуживающего персонала, чем при пластическом способе.

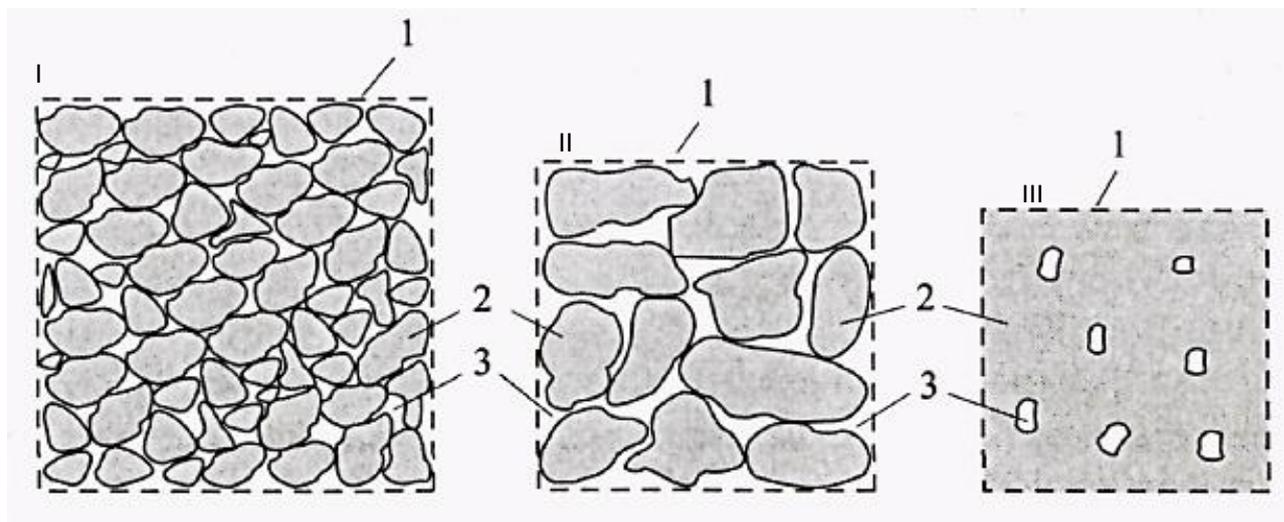
- Жесткое формование. Существуют два способа жесткого прессования. Первый способ представляет собой сухую переработку и формовку изделий по пластическому способу, при условии карьерной влажности глин не менее 16-17%. Увлажнение порошка глинистой массы происходит в мешалке пресса, это позволяет формировать изделия при влажности на 3-4 % ниже нормальной с давлением 10 МПа. Второй способ предполагает формирование изделий из массы пониженной влажности (12-14%): до обработки ее на машинах или непосредственно перед прессом вводят сухие добавки либо используют предварительно подсушенную глину с таким расчетом, чтобы можно было прессовать изделия из масс влажностью до 14%.

- Шликерный. Особенность шликерного способа заключается в том, что измельченные сырьевые материалы смешиваются с большим количеством воды (влажность более 45%). При литьевом способе – шликер представляет собой массу с малой концентрацией дисперсионной фазы, в результате частицы могут неограниченно перемещаться относительно друг друга. Шликерный способ подготовки массы обеспечивает наилучшее разрушение природной текстуры сырья.
- Комбинированный способ. Комбинированный способ заключается в подготовке сырья по способу полусухого прессования с последующим затворением водой и формованием по пластическому способу. Такая технология обеспечивает высокую степень гомогенизации шихты и качества керамических изделий. Для удаления избытка воды из формованных полуфабрикатов их перед обжигом подвергают сушке, обычно конвекционным способом, обдувая нагретым воздухом. В печь поступают изделия с низкой влажностью (менее 1%).

Основные энергозатраты в технологии керамики связаны с высокотемпературным обжигом. Формованные изделия обжигают в туннельных или камерных печах, обогреваемых природным газом, реже электричеством. При температуре выше 100 °С из глиняной массы начинает испаряться свободная вода, дальнейшее повышение приводит к выгоранию добавок, повышающих пористость керамики. В интервале температур 450-700 °С происходит разложение кристаллогидратов, из глинистых минералов испаряется химически связанная вода, происходит «припекание» частиц (стадия I, рисунок 1.4). При этом необратимо теряется пластичность глин. При температурах 900-1000 °С происходит расплавление легкоплавких составляющих глин и образование новой фазы – муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , придающей керамике прочность. Происходит образование пор в виде каналов, равномерное уплотнение пористого тела и его дальнейшая усадка (стадия II, рисунок 1.4).

Для прохождения большинства физико-химических процессов фазообразования и спекания обжигаемого материала требуются значительные

температуры (до 2000 °С) и время (от 1 до 100 часов). На этой стадии остаются лишь замкнутые изолированные поры, количество и размер которых постепенно уменьшаются за счет их зарастания (стадия III, рисунок 1.4).



**Рисунок 1.4** – Основные стадии спекания I – «припекание», II – срастание, III – спекание. Обозначения: 1 – граница спекающегося тела, 2 – твердая фаза, 3 – поры [16]

Для большинства широко производимых керамических материалов обжиг проводят при температурах 1000-1500 °С, при этом полный цикл обжига занимает 16-24 часа [17].

Таким образом, керамические материалы представляют собой сложные неорганические поликристаллические системы, обладающие широким диапазоном физических и химических свойств, позволяющих использовать их в различных областях производства. Наибольший интерес вызывает функциональная и конструкционная керамика с заданными свойствами.

## 1.2 Энергетические угли и летучие золы угольных ТЭЦ

### 1.2.1 Минеральные компоненты энергетических углей и их термохимические преобразования в процессе сжигания

Наряду с органической составляющей угли содержат минеральные компоненты, которые подразделяются на два вида: внутренние, накопившиеся в пластах угля в процессе его образования, и внешние, попадающие в уголь при его добыче из прилегающих пластов породы и отделяющиеся от горючей части при его измельчении [18-23]. Внешние компоненты составляют значительную часть минеральной составляющей, поэтому в одном и том же типе угля общее содержание минеральных компонентов может сильно колебаться.

Основную долю минеральной составляющей угля, называемую макрокомпонентами минеральной массы [24] или золообразующими элементами [25, 26], составляют алюминий, кремний, железо, кальций, магний, сера, довольно часто натрий и калий, иногда титан и фосфор. Все макрокомпоненты содержатся в углях либо в виде химических соединений с органическим веществом, либо в форме самостоятельных минералов, принадлежащих к пяти классам: сульфидам, силикатам (алюмосиликатам), карбонатам, оксидам и хлоридам [26, 27]. Для многих угольных бассейнов мира локализация минеральных макрокомпонентов в виде самостоятельных минералов является доминирующей формой.

Неорганическое вещество угля представлено огромным многообразием минералов и минеральных групп, около 316 из которых идентифицировано в настоящее время [28], минералоидов (природные некристаллические вещества с элементами ближнего порядка) и металл-органических комплексов Ca, Mg, Fe, K, Na и Al (в виде комплексных гуматов и фульватов, в основном в бурых углях) [29]. По степени распространенности выделяют несколько групп минералов угля, среди которых самыми распространёнными являются глинистые минералы (каолинит, иллит, монтмориллонит, хлорит, смешанно-слоистый иллит-

монтмориллонит и галлуазит), которые составляют 60-80% (а с учетом кварца – 80-90%) всех минеральных веществ ассоциирующихся с углем [30, 31]. Основные формы соединений макрокомпонентов минеральной части и первичных продуктов их превращений при термообработке представлены в таблице 1.4.

**Таблица 1.4** – Основные формы соединений макрокомпонентов минеральной части и первичных продуктов их превращений при термообработке [32, 33]

Макроэлемент	Соединения и минералы в угле	Соединения в золе
Кремний	$\alpha$ -кварц ( $\text{SiO}_2$ ), органоминеральные соединения	$\beta$ -кварц ( $\text{SiO}_2$ ), высокотемпературные модификации $\text{SiO}_2$
Алюминий	каолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), полевые шпаты ( $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), комплексные гуматы	силлиманит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) или шпинель ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), стеклообразная масса
Железо	пирит ( $\text{FeS}_2$ ), сульфат железа (II) ( $\text{FeSO}_4$ ), сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ), комплексные гуматы	Магнетит ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
Кальций / Магний	арагонит и кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ), доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), сульфаты ( $\text{CaSO}_4$ $\text{MgSO}_4$ ), комплексные гуматы	$\text{CaO}$ $\text{MgO}$ $\text{CaSO}_4$ $\text{MgSO}_4$
Натрий / Калий	хлориды ( $\text{NaCl}$ , $\text{KCl}$ ), комплексные гуматы	$\text{NaCl}$ , $\text{KCl}$
Титан	рутил ( $\text{TiO}_2$ ), органоминеральные соединения	$\text{TiO}_2$

Далее рассмотрим основные характеристики энергетических углей, летучие золы от сжигания которых исследовались в данной работе.

Экибастузский бассейн крупнейшее угольное месторождение Казахстана, расположенное в Павлодарской области. Угли сильно минерализованные, каменные, слабоспекающиеся (марка СС), гумусовые, матовые и полуматовые, высокозольные с зольностью  $A^d > 35\%$  [34]. Выход летучих  $V^{daf} \sim 31\%$ , влажность  $W^p \sim 8\%$ , низшая теплота сгорания рабочего топлива,  $Q_r = 12-19$  МДж/кг. Зола от сжигания углей Экибастузского бассейна считаются тугоплавкими (1621-1681 °С),

что уменьшает загрязнение решеток котлоаппаратов на ТЭЦ. [19]. Фазовый состав минеральной части представлен следующими минералами (мас. %): кварц  $\text{SiO}_2$  – 28, глинистые минералы, в основном каолинит – 54, кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 5, магнезит  $\text{MgCO}_3$  – 1-2, гипс  $\text{CaSO}_4$  – 2, сидерит  $\text{FeCO}_3$  – 5-10 [35, 36].

Кузнецкий бассейн одно из самых крупных угольных месторождений в мире, который расположен на юге Западной Сибири, в основном на территории Кемеровской области. Угли в основном гумусовые, каменные, полуматовые однородные и частично матовые. Марки разнообразны от длиннопламенных (Д) до тощих (Т). Удельная теплота сгорания 18–35 МДж/кг, выход летучих  $V^{\text{daf}} = 8-17\%$ , зольность  $A^{\text{d}} \sim 20\%$ , влажность  $W^{\text{p}} \sim 7\%$ . [37]. Фазовый состав минеральной части (мас. %): кварц  $\text{SiO}_2$  – 14-37, глинистые минералы – 53-54, кальцит  $\text{CaCO}_3$  2-5, гипс  $\text{CaSO}_4$  – 8, доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – 5, сидерит  $\text{FeCO}_3$  – 5-11, пирит  $\text{FeS}_2$  0,6-0,8 [35, 38].

Канско-Ачинский бассейн расположен в основном на территории Красноярского края. Угли относятся к типично гумусовым, бурые, значительная часть кальция и магния, а также заметные количества железа сосредоточены в виде органоминеральных соединений [18]. Удельная теплота сгорания 13–20 МДж/кг, выход летучих  $V^{\text{daf}} \sim 7-15\%$ , зольность  $A^{\text{d}} < 12\%$ , влажность  $W^{\text{p}} \sim 35\%$  [39]. Минералогический состав представлен глинистыми минералами – каолинит, монтмориллонит и гидрослюды, полевыми шпатами, дисульфидами железа со структурой пирита и реже марказита, кварцем, примесями сидерита, кальцита [30]. Присутствуют карбоминеритовые (углеминеральные) сростки (*Carbominerites*) [31]. Наиболее часто встречаются карбаргиллиты [40] (*Carbargilite*) – это адсорбционные сростки с глинистыми минералами гидрослюдистого, монтмориллонитового, хлоритового типов и продуктами их полиморфизма с примесью частиц кварца и полевых шпатов.

Изучению влиянию различных параметров горения пылевидного угля на механизм формирования и состав золы посвящено несколько работ: выход летучих веществ и дробление угля [41, 42], стехиометрия горения [43], давление в печи [21], температура [44]. Однако все авторы сходятся во мнении, что разное

содержания минеральных веществ в углеродной матрице и распределения по размерам для углей различных источников является определяющими аспектами процесса формирования золы [41, 45,46].

### 1.2.2 Характеристика энергетических зол и основные направления их использования

На сегодняшний день Россия занимает одну из лидирующих позиций в мире в сфере энергетики. Сжигание углей на тепловых электростанциях (ТЭС) приводит к большому выходу золошлаковых отходов (ЗШО), которые загрязняют окружающую среду и требуют дальнейшей переработки. В Энергетической стратегии России [47] поставлена масштабная задача по увеличению доли утилизируемых ЗШО с 27 процентов в 2023 году до 40 процентов в 2030 году, до 50 процентов в 2036 году и до 90 процентов в 2050 году. Основной вклад в суммарное количество ЗШО вносят летучие золы, доля которых при пылевидном сжигании угля составляет 60–95% [48, 49].

Успешным решением экологической проблемы накопления большого объема отходов тепловой энергетики является их использование в качестве вторичных ресурсов. Подробно основные направления утилизации золы-уноса в мире опубликованы в следующих обзорных статьях [2, 50-53].

Действующие методические указания по организации контроля состава и свойств твердых отходов, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями [54], классифицируют золы по следующим параметрам:

1. По химическому составу летучие золы делятся на:
  - кислые золы с модулем кислотности  $M > 1$  (1.1)
  - основные золы с модулем кислотности  $M < 1$  (1.1)

где

$$M = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO} \quad (1.1)$$

2. По содержанию горючих по потерям массы при прокаливании (п.п.п.), %:
  - с низким содержанием горючих, п.п.п. < 5%;
  - со средним содержанием горючих, п.п.п. от 5 до 10%;
  - с высоким содержанием горючих п.п.п. > 10%.
3. По дисперсности (удельной поверхности) на:
  - низкодисперсные менее 1500 см<sup>2</sup>/г;
  - среднедисперсные от 1500 до 3000 см<sup>2</sup>/г;
  - высокодисперсные более 3000 см<sup>2</sup>/г.
4. По температурам плавкости на:
  - легкоплавкие  $t_c$  менее 1250 °С;
  - средней плавкости  $t_c$  от 1250 до 1450 °С;
  - тугоплавкие  $t_c$  более 1450 °С.

Энергетические золы представляют собой поликомпонентные системы переменного гранулометрического, химического и минерально-фазового составов, которые зависят от состава минеральных компонентов, типа угля и условий его сжигания [27, 51-53].

Размер зольных частиц варьируется в широком диапазоне от субмикронных до сотен микрон, при этом доля частиц размером меньше 100 мкм составляет 65–90% [50].

На химические свойства летучей золы в значительной степени влияет химический состав сгоревшего угля (т.е. антрацит, каменный, бурый и лигнит). SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO являются основными химическими компонентами, присутствующими в летучей золе (таблица 1.5)

Минерально-фазовый состав летучих зол включает обширный ряд минералов, как первичных из угля, так и вторичных – образованных в процессе его сжигания [51, 57]. В результате высоких температур процесса сжигания угля и быстрого охлаждения во всех золах присутствует стеклофаза, содержание которой может составлять от 20 до 95%.

**Таблица 1.5** – Химический состав летучей золы по типу угля [55, 56].

Состав, (%)	Битумный	Суббитуминозный	Лигнит	Антрацит
SiO <sub>2</sub>	20-60	40-60	15-45	43,5-47,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-35	20-30	20-25	25,1-29,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-40	4-10	4-15	3,8-4,7
CaO	1-12	5-30	15-40	0,5-0,9
MgO	0-5	1-6	3-10	0,7-0,9
SO <sub>3</sub>	0-4	0-2	0-10	-
Na <sub>2</sub> O	0-4	0-2	0-6	0,2-0,3
K <sub>2</sub> O	0-3	0-4	0-4	3,3-3,9
TiO <sub>2</sub>	0,5	1,1-1,2	0,23-1,68	1,5-1,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,3-0,5	–	0,2
MnO	0,02	0,1	0,04-0,21	0,1
S	0,08-0,67	0,7	–	0,1
П.п.п. (%)	0-15	1,8-2,7	0-5	8,2

Исходные золы рассматриваются как сырье переменного состава низкого технологического уровня и в промышленных масштабах используются при дорожном строительстве, рекультивации горных выработок, производстве цементного клинкера, смешанных цементов, стабилизации грунтов и цементации почв [52, 53].

Для определения областей масштабного применения зол конкретных электростанций обычно используется простая классификация зол по макрокомпонентному химическому составу. Согласно стандарта Американского общества тестирования и материалов ASTM C618 [58], все летучие золы могут быть отнесены к двум классам: класс С (высококальциевые) и класс F (алюмокремнистые). Летучие золы класса С образуются при сжигании бурых углей, содержат 8–20 % CaO, суммарное содержание SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 50–70 %. Золы класса F, образующиеся при сжигании каменных углей и антрацитов, содержат меньше 8 % CaO, а сумма SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превышает 70 %. В России в соответствии с ГОСТ 25818-2017 [59] летучие золы

подразделяют на кислые (содержание  $\text{CaO}_{\text{общ}}$  меньше 10 %) и основные (содержание  $\text{CaO}_{\text{общ}}$  больше 10%).

На основании детального анализа взаимосвязи состава и свойств летучих зол от 37 угольных электростанций Испании, Болгарии, Нидерландов, Италии, Турции и Греции предложена классификация зол по химическому, минерально-фазовому составам, которая позволяет существенно увеличить количество областей их использования [28]. В частности, классификация по химическому составу включает четыре основных типа зол: алюмокремнистые (*Sialic*), в которых диапазон содержаний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 23–33,  $\text{SiO}_2$  – 45-60 мас.%; железоалюмокремнистые (*Ferrisialic*):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8-16,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 17-30,  $\text{SiO}_2$  – 33-50 мас. %; кальцийалюмокремнистые (*Calsialic*):  $\text{CaO}$  – 7-29,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13-36,  $\text{SiO}_2$  – 29-49 мас.%; железокальцийалюмокремнистые (*Ferricalsialic*):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 12-21,  $\text{CaO}$  – 7-9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19-23,  $\text{SiO}_2$  – 38-45 мас.%.

Классификация зол по минерально-фазовому составу делает акцент на их пуццоланических свойствах. В этой классификации минеральные фазы разделены на две группы – активные (оксиды, сульфаты, карбонаты, силикаты) и инертные (кварц, муллит), что отражает различие в реакционной способности по отношению к воде, кислотам, термообработке, твердофазному взаимодействию с другими компонентами золы. Стеклофаза выделена в отдельную группу, как основной компонент, определяющий пуццоланические свойства зол.

Предложенная классификация позволяет выделить 36 основных направлений масштабного использования всех типов зол, включая синтез на их основе цеолитов, керамик, получение самоотверждающихся растворов, выделение концентратов углеродных частиц, ценосфер, ферросфер. Так, алюмокремнистые (*Sialic*) золы, к которым относится подавляющая часть летучих зол мира, можно использовать в качестве пуццолановых добавок к цементам и бетонам, заполнителей в бетонных конструкциях, дорожных основаниях; в получении огнеупорных, водо- и кислотостойких материалов. Золо с высоким содержанием кальция – кальцийалюмокремнистые (*Calsialic*) и железокальцийалюмокремнистые (*Ferricalsialic*) – применимы как компонент

клинкера и активная добавка при производстве портландцемента, частичный заместитель цемента и добавка в бетонных изделиях, строительных растворах, сухих вяжущих смесях; для нейтрализации кислых почв и сточных вод; стабилизации грунтов, цементации почв и горизонтальной планировки территории. Зола с повышенным содержанием железа – железоалюмокремнистые (*Ferrisialic*) и железокальцийалюмокремнистые (*Ferricalisialic*) – наиболее пригодны для выделения из них железосодержащих концентратов, которые могут быть использованы для получения тяжелых суспензий обогащения углей, тяжелых бетонов с радиационно-защитными свойствами.

Ограничивающим фактором использования исходных зол является их переменный гранулометрический, химический и фазовый состав, который не позволяет получать на их основе материалы с прогнозируемыми и воспроизводимыми свойствами.

В летучих золах содержится ряд ценных компонентов, среди которых алюмосиликатные полые микросферы (ценосферы), магнетитовые микрошарики (ферросферы), несгоревшие угольные частицы [27, 60, 61], обладающие уникальными технологическими свойствами, благодаря которым они могут самостоятельно использоваться во многих современных технологиях.

Так, микросферические компоненты летучих зол представлены глобулами разных морфологических типов: ценосферы с гладкой или рельефной поверхностью с различной степенью пористости оболочки; перфорированные глобулы; глобулы, содержащие внутри более мелкие частицы – «плеросферы»; глобулы с заключенными в оболочку алюмосиликатного стекла мельчайшими кристаллами минералов – дермасферы; сферы сетчатой структуры; плотные микросферы [62-67]; ферросферы блочного, скелетного, дендритного и пластинчатого строения [57, 68-70].

В последние годы повышенный интерес вызывают разработки на основе отдельных компонентов летучих зол высокоэффективных функциональных материалов – адсорбентов, катализаторов, носителей, керамических материалов, цеолитов с прогнозируемыми и воспроизводимыми свойствами [51, 52, 67, 71].

Так, на основе узких фракций ценосфер и ферросфер с глобулами определенного размера в интервале 50-250 мкм, постоянным химическим и минерально-фазовым составом получены высокоселективные мембраны [72-74], эффективные катализаторы [75-77], сенсбилизаторы эмульсионных взрывчатых веществ [78], магнитоуправляемые спиновые зонды [79], магнитные аффинные [80] и композитные сорбенты [81-83].

Получение перечисленных выше функциональных материалов с заданными свойствами включает выделение и использование относительно небольших количеств крупных микросфер, что в итоге не влияет на сокращение выхода дисперсных компонентов и существенно не сказывается на снижении общего объема зольных отходов.

### **1.2.3 Дисперсные частицы энергетических зол**

Летучие золы в зависимости от типа угля и условий сжигания на 8-42 % представлены частицами размером менее 10 мкм [2, 50, 51, 84, 85]. Такие дисперсные частицы относятся к классу взвешенных частиц  $PM_{10}$  ( $PM$  – particulate matter). Особую экологическую опасность представляют частицы  $PM_{2.5}$  размером меньше 2,5 мкм, которые длительное время находятся в атмосфере во взвешенном состоянии и трудно выводятся из легких человека вызывая онкологические заболевания [43, 86] ввиду концентрирования в них особо токсичных элементов As, Cd, Pb, Ni, Sb, Se и Zn, а также «засорения» ими альвеол легких человека (около 60% от вдыхаемых субмикронных частиц удерживаются в легких). Эмиссия этих частиц в атмосферу во многих странах законодательно ограничивается и строго контролируется [86, 87]. Низкий уровень улавливания и утилизации частиц класса  $PM_{2.5}$  и  $PM_{10}$  на крупных угольных электростанциях вносит значительный вклад в загрязнение атмосферы, снижает качество городской среды крупных промышленных центров.

Несмотря на многочисленные исследования термохимических превращений минеральных компонентов угля, отсутствуют однозначные представления о

маршрутах образования зольных частиц размером 1–10 мкм. Одни авторы считают, что ключевым механизмом, ответственным за образование экологически опасных дисперсных частиц являются прямые термохимические превращения внутренних минеральных форм угля [88, 89]. Другие считают, что они образуются в результате коалесценции внутренних минералов [90, 91], фрагментации угольных частиц [92] и внешних минералов [93, 94]. Авторы [95] полагают, что характер распределения частиц по размеру, морфология и состав  $PM_{10}$  определяются комбинацией перечисленных выше механизмов и зависят от типа угля, условий его сжигания и особенно от природы минеральных форм исходного угля. Отсутствие систематических данных о составе индивидуальных глобул ограничивает формирование однозначного представления о механизме образования дисперсных частиц, что препятствует возможности целенаправленно влиять на их эмиссию в процессе пылевидного сжигания угля и определять потенциал применения в высокотехнологичных областях.

Значительное сокращение общих объемов зольных отходов и экологически опасных дисперсных частиц становится возможным за счет вовлечения в переработку микросфер размером  $<10$  мкм определенного состава, которые потенциально пригодны для получения материалов с улучшенными свойствами. Так, применение летучей золы класса F с  $d_{cp} = 3$  мкм ( $SiO_2 - 54, Al_2O_3 - 28$  мас. %) [96],  $d_{50} = 7$  мкм ( $SiO_2 - 50, Al_2O_3 - 19$  мас. %) [97] в качестве добавки в бетоны позволяет повысить их прочностные характеристики. При создании огнестойких панелей с высокими изолирующими свойствами использовалась зола с  $d_{50} = 4$  мкм ( $SiO_2 - 58, Al_2O_3 - 23$  мас. %) [98]. В качестве перспективного наполнителя в полимеры нашла применение зола с  $d_{cp} = 4,6$  мкм ( $SiO_2 - 49, Al_2O_3 - 34$  мас. %) [99]. В производстве однородных и прочных геополимеров показана перспективность использования высококальциевой золы ( $SiO_2 - 29, Al_2O_3 - 13, CaO - 26$  мас. %) с  $d_{cp} = 8,5$  мкм [100].

В выше перечисленных случаях использовалась исходная летучая зола без предварительного разделения, но при этом отмечается, что именно наличие мелких частиц положительно сказывается на свойствах получаемых материалов,

таких как реологические, тепловые и реакционно-кинетические характеристики, прочность и твердость. В некоторых случаях, например для увеличения прочностных характеристик геополимеров [101], при получении модифицированных цементных паст [102], цементных растворов и бетонов [103], высоконаполненных бетонов [104], исходную золу подвергают дополнительному измельчению.

Избежать энергоемкой стадии размола крупных зольных компонентов позволяет селективный отбор летучих зол в системе золоулавливания, способствующий стабилизации гранулометрического, химического и фазового состава зол, в результате чего они представляют собой промпродукты в некоторых случаях с достаточно узким интервалом изменения размера частиц и улучшенными свойствами. Однако лишь в единичных работах рассматривается применение золы, отобранной с разных полей электрофильтров: высококальциевых зольных продуктов с размером частиц  $d_{\max}$  – 3, 5, 6 мкм как компонентов цементных материалов [105], алюмокремнистых – с размером частиц  $d_{50}$  – 3, 10 мкм – для получения геополимеров [106].

#### **1.2.4 Керамические материалы на основе энергетических зол**

Многочисленные исследования показали возможность получения стеклокерамики и керамики из зол уноса с добавками природного сырья и/или техногенных отходов: кварца, глины, талька, битого стекла, доломита, отходов переработки буры и титана. Данные по исходному сырью, включающему золу и минеральные добавки, температуре синтеза и характеристикам полученной керамики представлены в таблице 1.6.

Перспективность дисперсных микросфер для получения керамических фильтрационных мембран (таблица 1.7) определяется составом зольных частиц, включающим макрокомпоненты  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , высоким содержанием стеклофазы, морфологией и микроструктурой частиц порошкового образца. Основными критериями при получении керамических мембран являются их технические

**Таблица 1.6** – Характеристики керамических материалов на основе летучей золы

Материал	Сырье			Температура, °С	Характеристики керамики	Литература
	Летучая зола		Добавка			
	Доля, мас. %	Состав, мас. %				
1	2	3	4	5	6	7
Анортитовая пористая керамика	50-80	SiO <sub>2</sub> – 54,08, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 38,00, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,89, CaO – 1,08	20-50 мас. % стальной шлак, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 11,65, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,07, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 21,89, CaO – 52,69	1120-1200	Кажущаяся пористость 5-65%. Прочностью на изгиб 5-60 МПа	[107]
Волластонитовая стеклокерамика		SiO <sub>2</sub> – 43,24, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20,49, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4,99, CaO – 24,38	стеклобой, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 72,86, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,26, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – н/о; CaO – 7,53	850-1050	Плотность 2,042-2,501 г/см <sup>3</sup> . Прочность на сжатие 162,7-238,6 МПа. Прочность на изгиб 60,8-94,1 МПа	[108]
Кордиеритовая стеклокерамика	68,64	SiO <sub>2</sub> – 57,99, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 28,98, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4,33, CaO – 2,49	10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 22–26 % карбоната магния	1125–1320	Плотность 1,57-2,05 г/см <sup>3</sup> . Кажущаяся пористость 24,11-41,32%. Водопоглощение 11,74-26,28%. Прочность на сжатие 35-50 МПа	[109]

продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7
Керамическая плитка		SiO <sub>2</sub> – 42,85, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 39,78, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,18, CaO – 4,60	глина 42,55 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 37,20 мас.% SiO <sub>2</sub> + кварц	1000- 1500	Плотность 1,4-2,5 г/см <sup>3</sup> . Прочность на изгиб 15-67 МПа. Кажущаяся пористость 0,13-45%	[110]
Мулитовая керамика		SiO <sub>2</sub> – 48,13, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 39,03, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,94, CaO – 3,30	боксит, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 4,91, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 88,60 + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1100- 1500	Плотность 1,74-2,75 г/см <sup>3</sup> . Пористость 42,9-0,93%	[111]
Муллитовая керамика		SiO <sub>2</sub> – 57,13, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 34,48, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,46, K <sub>2</sub> O – 3,67	алюминиевый шлак, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 5,38, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 89,69, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,04, K <sub>2</sub> O – 2,37	1200, 1500	Объемная плотность 1,71-1,78 г/см <sup>3</sup>	[112]
Муллитовая керамика	50- 95	SiO <sub>2</sub> – 50,70, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 36,38, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,63, CaO – 3,59	20-45 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600	Пористость 76,5- 78,7%. Плотность каркаса 2,59-2,89 г/см <sup>3</sup> . Прочность на сжатие 1,21-2,33 МПа	[113]
Муллитовая керамика		SiO <sub>2</sub> – 44,3, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 47,9, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,73, CaO – 2,11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и AlF <sub>3</sub>	1200	Прочность на изгиб 24- 59 МПа. Плотность 1,3-0,6 г/см <sup>3</sup> . Пористость 20-28%.	[114]
Нано- кристаллическая воластонитовая стеклокерамика		SiO <sub>2</sub> – 55,30, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 29,36, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,84, CaO – 4,58.	Na <sub>2</sub> O, CaCO <sub>3</sub>	1550	Плотность 2,58-2,72 г/см <sup>3</sup> . Прочность при четырёхточечном изгибе 48-103 МПа	[115]

продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7
Пенокерамика	40-60	SiO <sub>2</sub> – 54,37, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 24,47, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,50, CaO – 4,85	20-40 мас. % красный шлам, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 20,53, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 21,76, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10,47, CaO – 17,23, Na <sub>2</sub> O – 12,06 + борат натрия, силикат натрия	800- 1100	Пористость 64-74%. Объемная плотность 0,51- 0,64 г/см <sup>3</sup> . Прочность на изгиб 2,31-8,52 МПа. Прочность на сжатие 4,04– 10,63 МПа	[116]
Пористая стеклокерамика	50	SiO <sub>2</sub> – 51,36, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 22,73, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 7,31, CaO – 7,42	стеклобой, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 58,50-71,62, Na <sub>2</sub> O – 7,10-9,50 + пенополиуретан	900- 1050	Прочность на изгиб 56-71 МПа. Добавление пенополиуретана увеличивает пористость до 55-70%	[117]
Пористая стеклокерамика	70, 90	SiO <sub>2</sub> – 53,31, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 26,55, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4,41, CaO – 5,88	10 и 30 мас.% асбестовый хвост, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 31,30, MgO – 38,99	1000- 1220	Пористость 41-51%. Плотность 1,42-1,62 г/см <sup>3</sup> . Прочность на изгиб 19-24 МПа	[118]
Строительная керамика		SiO <sub>2</sub> – 51,26, CaO – 11,82	стеклобой, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 70,6, CaO – 10,70, Na <sub>2</sub> O – 13,25	700 и 900	Пористость 12-32%	[119]
Строительные керамические материалы	20- 85	SiO <sub>2</sub> – 21,55, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4,11, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,16, CaO – 20,46	15-80% микрокремнезем, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 90,95, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до 0,8, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до 0,8, CaO до 1,6	1000	Плотность 1,120-1,460 г/см <sup>3</sup> . Прочность при сжатии 11,4-21,3 МПа. Водопоглощение 23,4-34%	[120]

**Таблица 1.7** – Физико-технические характеристики керамических мембран

Материал	Температура синтеза, °С	Размер пор, мкм	Открытая пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Литература
Летучая зола	1200	0,7-3,0	–	–	[121]
Летучая зола + Al(OH) <sub>3</sub> + MoO <sub>3</sub>	1200-1500	0,2-1,6	30-58	26-141	[122]
Летучая зола + CaCO <sub>3</sub>	1200-1350	0,6-1,7	0-50	34-90	[123]
Летучая зола + боксит + AlF <sub>3</sub> + MoO <sub>3</sub>	1100-1500	0,3-0,5	10-50	20-150	[124]
Летучая зола + боксит + WO <sub>3</sub>	1200-1400	0,7-1,8	45-52	35-88	[125]
Летучая зола + боксит + TiO <sub>2</sub>	1300-1500	5-10	39-47	27-36	[126]
Летучая зола + боксит	1150-1300	2-4	0-40	20-95	[127]
Высокоглиноземистая зола + каолин + глинозем + графит	1150-1550	–	40-70	–	[128]
Летучая зола + каолин + (CaCO <sub>3</sub> ), (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	750-900	0,3-2	30-40	7-26	[129]
Летучая зола + каолин + доломит	800-1000	0,4-2,5	35-50	15-55	[130]
Летучая зола + муллит	1000-1200	1-2	30-35	15-50	[131]

характеристики – пористость, прочность, проницаемость, химическая стойкость, и экономические показатели. Использование техногенных отходов позволяет существенно снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на их основе.

Особый интерес, как с экономической, так и с экологической точки зрения, представляет производство керамических материалов только из золы уноса без добавления природного сырья, нуклеирующего агента, различных отходов, органических связующих [132-139].

Deguire и Risboud [132] одними из первых исследовали получение, кристаллизацию и свойства стекол, полученных плавлением и закалкой золы без каких-либо добавок. Зола класса F плавилась при высокой температуре 1500 °С для получения исходного стекла. Наибольшая степень кристаллизации ~23 об.% была обнаружена в образцах, прошедших термообработку при 1150°С в течение 4 ч; выявлены кристаллические фазы ферроавгита и мелилита калия; средняя плотность образцов составила 2,7 г/см<sup>3</sup>, средняя микротвердость по Кнупу составила от 446 до 556 кг/мм<sup>2</sup>.

Erol и др. [133] изготовили из золы (класс F,  $d_{cp} = 91$  мкм) стеклянный, стеклокерамический и керамический материал при температурах 1500, 1150 и 1125-1200 °С, соответственно. В образце стеклокерамики была обнаружена кристаллическая фаза авгит, а в образцах керамики – фазы энстатит и муллит. Микроструктурные, физико-химические и механические свойства полученных образцов стеклокерамики лучше, чем у образцов стекла и керамики.

В результате [133] было установлено, что значения плотности, микротвердости по Виккерсу и абсорбции воды для стеклянного образца составили 2,91 г/см<sup>3</sup>, 511 кг/мм<sup>2</sup> и 0,1%, для стеклокерамики – 3,19 г/см<sup>3</sup>, 792 кг/мм<sup>2</sup> и 0,03% соответственно. Для керамических материалов с повышением температуры спекания значения плотности и твердости по Роквеллу увеличились с 1,93 до 2,37 г/см<sup>3</sup> и с 40 до 58 соответственно, водопоглощение уменьшилось с 13,2 до 5,1%. Отмечается, что физико-механические свойства изготовленных

материалов хорошо согласуются с параметрами для коммерческих продуктов, полученных из природного сырья.

В работе [134] стеклокерамика была изготовлена методом контролируемой кристаллизации из стекла, полученного плавлением золы класса С с  $d_{40} = 63$  мкм. Технологический процесс включал плавление, закалку, дробление и измельчение, просеивание, прессование и спекание. Стекло получали путем плавления золы при температуре 1450-1500 °С, температура спекания варьировалась от 800 до 1100 °С. Максимальные значения плотности 2,2 г/см<sup>3</sup>, прочности на изгиб 78 МПа и минимальной пористости 12,8% были достигнуты для стеклокерамики, спеченной при 1100 °С; соотношение кристаллической и аморфной фаз составило 68/32, а основными кристаллическими фазами были анортит и гематит.

Образцы мулитовой керамики из высокоалюминиевой летучей золы без использования дополнительных материалов, но с предварительной обработкой щелочью и кислотой для корректировки химического состава (содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигло 65,35 мас %) спекали при 1200-1600 °С в течении 2 ч. Мулитовая керамика, полученная спеканием при 1600 °С, характеризуется кажущейся пористостью 1,2% и прочностью на сжатие 169 МПа [135].

По сравнению с широко используемыми методами получения стеклокерамики, когда сырье необходимо расплавлять при высокой температуре (около 1500 °С) для получения исходного стекла [132-135], прямое спекание при относительно низкой температуре обработки позволяет преодолеть высокое потребление энергии, подходит для массового производства обычных керамических материалов и снижает производственные затраты. Asar и Atalay [136] получили стеклокерамику из образцов летучей золы класса F с  $d_{cp}$  23 и 40 мкм путем прямого спекания в диапазоне температур 1000-1150 °С. Наилучшие микрокристаллические структуры, высокая плотность и прочность на разрыв при растяжении 2,12 г/см<sup>3</sup> и 12,98 МПа, низкая пористость и водопоглощение 2,30% и 1,09% соответственно, наблюдались при меньшем размере частиц и максимальной температуре спекания.

Влияние размера частиц золы на свойства спеченной стеклокерамики было изучено в работе [137]. Стеклокерамика была успешно получена из летучей золы класса F путем прямого спекания при 1000-1200 °С. По сравнению с образцом золы с  $d_{50} = 12,6$  мкм, спеченная стеклокерамика из образцов золы с  $d_{50}$  7,5 и 4,9 мкм имела более высокую насыпную плотность и прочность на изгиб, более низкие показатели водопоглощения. При температуре спекания 1180 °С была получена стеклокерамика с плотностью 2,35 г/см<sup>3</sup>, прочностью на изгиб 55 МПа и водопоглощением 0%, что соответствует стандартам керамических изделий для отделки зданий.

Зола класса C со средним размером частиц 82 мкм, полученная при сжигании бурого угля, была измельчена до среднего размера частиц 5,6 мкм, уплотнена и спечена при температурах 1130-1190 °С для получения монолитных керамических материалов с низкой пористостью [138]. При спекании уменьшается количество стекла, кварца, геленита и ангидрита, но увеличивается образование анортита, муллита, гематита и кристобалита. Оптимальные образцы, полученные после 8-часового измельчения и спекания при 1170 °С, имели максимальную плотность 2,48 г/см<sup>3</sup> и водопоглощение менее 0,1%, что сопоставимо с показателями коммерчески производимой инженерной керамики.

Золу класса F со средним размером частиц меньше 50 мкм без добавления других компонентов спрессовывали при давлениях 6,9, 20,7 и 34,5 МПа, а затем спекали при температурах 800-1250 °С для получения керамических образцов с различными характеристиками прочности и водопоглощения [139]. Показано, что керамика, полученная при температуре обжига 1150 °С, характеризуется наибольшими значениями кажущейся плотности и предела прочности на раздавливание и низкими показателями водопоглощения и открытой пористости. При температурах 1200 °С и выше происходит увеличение размеров образцов (вспенивание) с образованием внутренних пор, т. е. получается поризованная керамика.

## Выводы к литературному обзору

Обзор литературы позволяет сделать ряд выводов и сформулировать основные задачи исследования:

Керамические материалы представляют собой сложные неорганические поликристаллические системы, обладающие широким диапазоном физико-химических свойств, позволяющих использовать их в различных областях. Наибольший интерес вызывает функциональная и конструкционная керамика с заданными свойствами. Из анализа литературных данных следует, что свойства керамических материалов и изделий, полученных на основе техногенного сырья, оцениваются в большей степени по экспериментальным показателям отдельных характеристик. Изучению процессов формирования микроструктуры, улучшающих физико-химические свойства материалов, уделено недостаточно внимания.

Анализ современного состояния исследований по научной проблеме наглядно показывает, что летучие золы являются сложным для изучения и использования объектом, поскольку неоднородны по размеру, составу, морфологии глобул и, следовательно, не могут применяться для получения новых материалов с прогнозируемыми свойствами без предварительной классификации. Анализ литературы выявил серьезный сырьевой потенциал микросферических зольных компонентов размером менее 10 мкм для различных приложений. Однако информация о способах выделения из летучих зол дисперсных фракций определенного размера, состава и строения с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками в литературе отсутствует.

Потенциал микросфер энергетических зол как основы функциональных и композитных материалов определяется возможностью стабилизации их состава и, соответственно, свойств, исходя из различий физических характеристик индивидуальных глобул (плотность, размер, магнитные свойства). При разработке на основе дисперсных микросфер энергетических зол новых материалов с заданными свойствами, включая керамические композиты, необходимым

условием является использование однородных фракций определенного состава с узким распределением частиц по размерам и воспроизводимыми физико-химическими характеристиками.

Перспективность дисперсных микросфер для синтеза керамических материалов обусловлена химическим составом глобул, включающим макрокомпоненты  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , высоким содержанием стеклофазы и морфологией микронных зольных частиц. Получение материалов с добавленной стоимостью только из зольных отходов, исключая энергоемкую стадию размол исходного сырья, представляет особый интерес, как с экономической, так и экологической точки зрения.

Основные задачи настоящей работы:

1. Определение ключевых стадий процесса выделения узких фракций дисперсных микросфер из энергетических зол, образующихся при сжигании каменных и бурых углей.
2. Исследование физико-химических характеристик дисперсных микросфер макрокомпонентного состава, включающего оксиды кремния, алюминия, кальция и железа, как основы для получения стеклокерамических материалов.
3. Получение стеклокерамических материалов на основе фракций дисперсных микросфер.
4. Тестирование свойств полученных материалов с определением стандартных показателей в зависимости от целевого назначения.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Исходное сырье для выделения узких фракций дисперсных микросфер

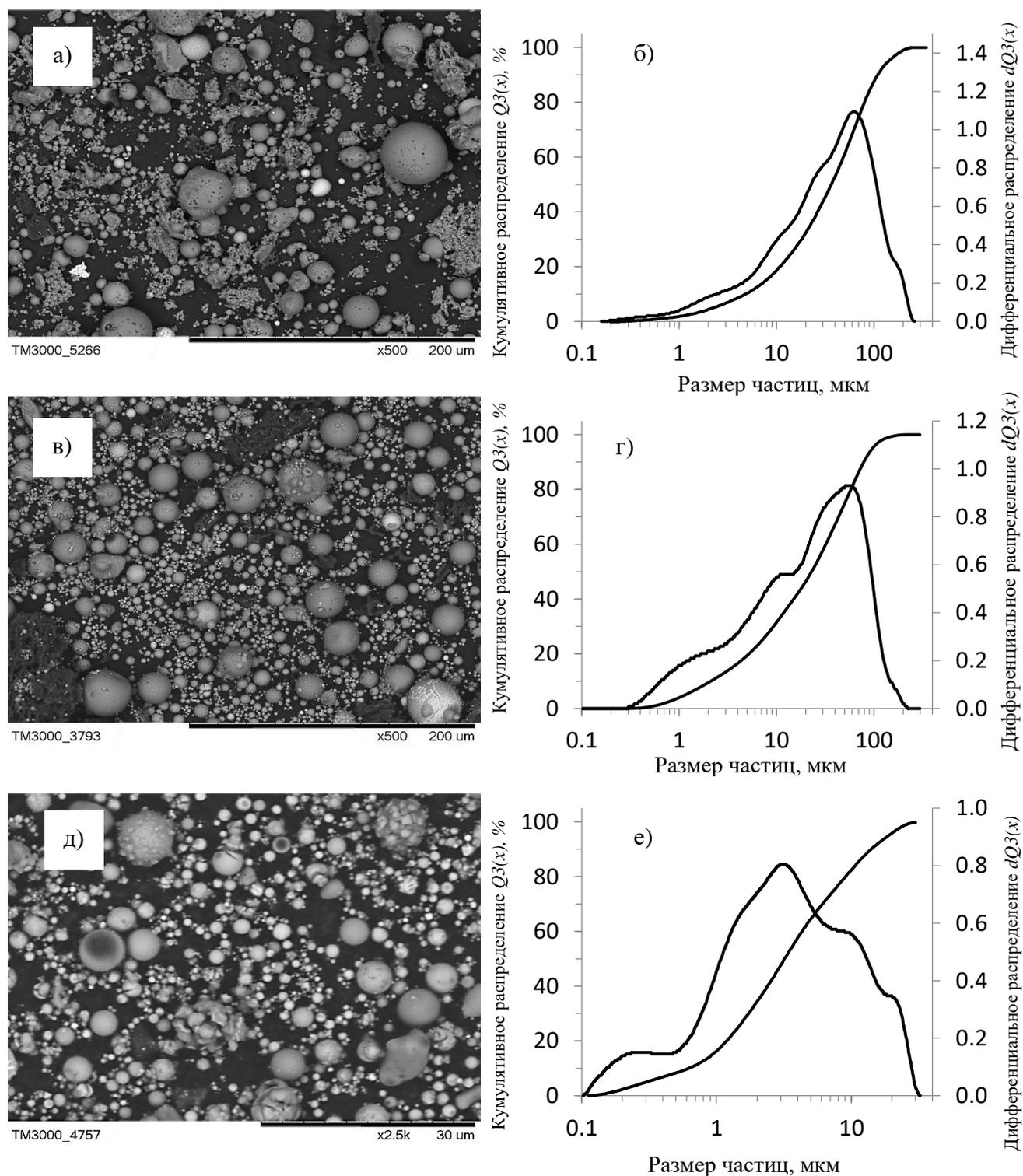
В качестве сырья для получения узких фракций дисперсных микросфер были использованы летучие золы от пылевидного сжигания каменного угля Экибастузского бассейна, каменного угля Кузнецкого бассейна и бурого угля Канско-Ачинского бассейна.

Узкие фракции дисперсных микросфер серий Р получены из золы-уноса от пылевидного сжигания каменного угля Экибастузского бассейна марки СС (класс F в соответствии со стандартом ASTM C618 [58]) на Рефтинской ГРЭС в топках котлов ПК-39-2, П-57-2 и П-57-3 со средней температурой по высоте топки 1520-1550°C. Отбор пробы золы был осуществлен из первого поля четырехпольного электрофильтра типа ЭГА с коэффициентом улавливания 99,0-99,9%.

Отбор золы-уноса от пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна технологической марки Т (класс F в соответствии со стандартом ASTM C618 [58]) произведен на Московской ТЭЦ-22 (серия М). Промышленное сжигание угля производилось в котлоагрегатах марки ТПП-210А с температурой в центре факела  $\geq 1600$  °С с жидким шлакоудалением. Отбор пробы золы был осуществлен из первого поля четырехпольного электрофильтра типа FTA с коэффициентом улавливания 99,5-99,8%.

В качестве сырья для получения узких фракций дисперсных микросфер серии К использовали золу-уноса от сжигания бурого угля Ирша-Бородинского разреза Канско-Ачинского бассейна марки Б2 (класс С в соответствии со стандартом ASTM C618 [58]) в котлоагрегате типа БКЗ-420 на Красноярской ТЭЦ-2 (температура в топке – 1400-1500 °С, тип шлакоудаления – ЖШУ – жидкое шлакоудаление, доля летучей золы – 65%, доля шлака – 35%). Отбор золы был осуществлен из 4 поля электрофильтра типа УГ-2-4-74-04 (коэффициент золоулавливания – 98%).

Обзорные СЭМ изображения и распределения частиц по размерам исходных зол представлены на рисунке 2.1. Насыпная плотность, содержание магнитной фракции, характеристики распределения частиц по размерам и химический состав зол приведены в таблице 2.1, фазовый состав – в таблице 2.2.



**Рисунок 2.1** – Обзорные СЭМ-снимки (а, в, д) и распределения частиц по размерам (б, г, е) исходных зол: серия Р (а, б); серия М (в, г); серия К (д, е)

**Таблица 2.1** – Насыпная плотность, содержание магнитной фракции, характеристики распределения частиц по размеру и химический состав исходных летучих зол

Сырьевой источник	$\rho_{\text{нас}}$ , г/см <sup>3</sup>	Выход магнитной фракции, мас. %	Распределение по размерам, мкм				Химический состав, мас. %									
			$d_{\text{ср}}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	П.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Рефтинская ГРЭС (серия Р)	1,05	6,0	39	4	32	86	1,45	63,10	28,06	6,45	0,94	0,55	0,30	0,51	н/о	0,09
Московская ТЭЦ-22 (серия М)	1,39	7,9	34	2	23	80	10,7	60,52	26,30	6,62	3,28	1,24	0,62	1,35	н/о	0,07
Красноярская ТЭЦ-2 (серия К)	1,14	н/о	5	1	3	14	3,30	22,26	7,67	13,86	41,58	8,49	0,25	0,50	0,27	5,12

\* содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия, титана и серы были пересчитаны: из общего химического анализа вычтено значение п.п.п., сумма оксидов приведена к 100%

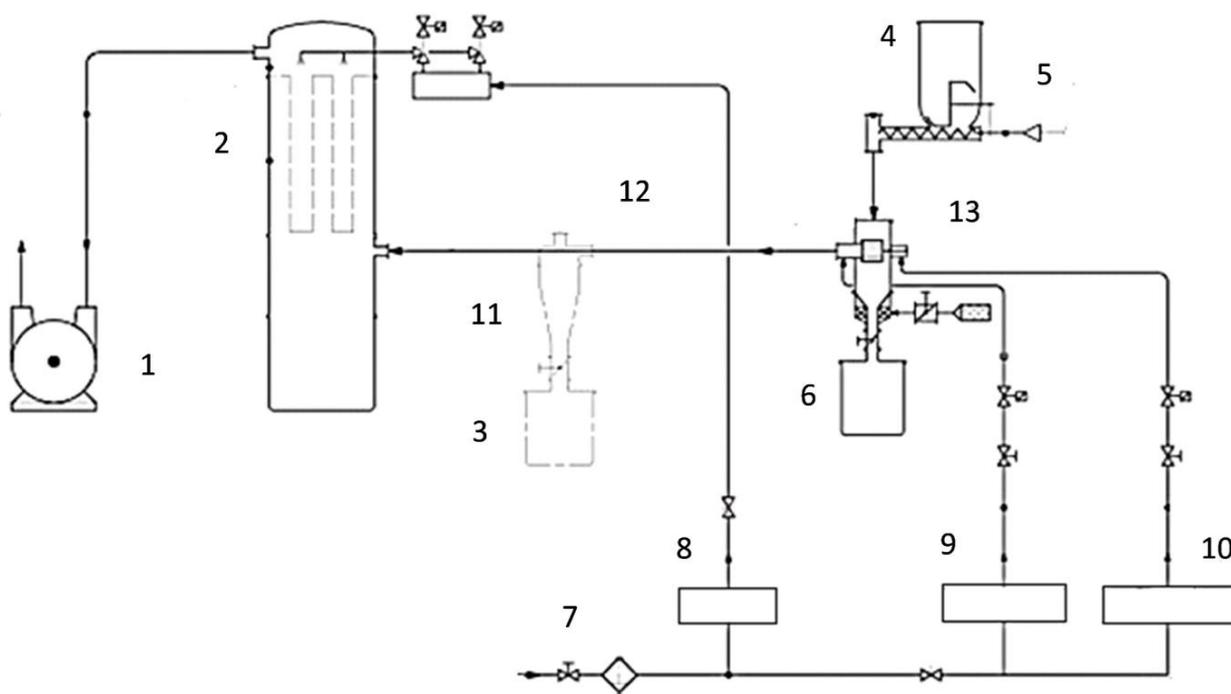
\*\* н/о – не определено

**Таблица 2.2 – Фазовый состав (мас. %) исходных летучих зол**

Сырьевой источник	Кварц	Муилит	Феррошпинель	Гематит	Стеклофаза	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{O}_5$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaCO}_3$	CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	MgO
Рефтинская ГРЭС (серия Р)	10,3	22,5	4,9	–	62,3	–	–	–	–	–	–	–
Московская ТЭЦ-22 (серия М)	5,2	2,9	3,9	1,2	86,8	–	–	–	–	–	–	–
Красноярская ТЭЦ-2 (серия К)	5,3	–	2,4	–	42,1	16,9	9,9	6,5	4,9	4,2	2,1	5,7

## 2.2 Методики выделения узких фракций дисперсных микросфер

Для выделения из зол-уноса от пылевидного сжигания угля однородных узких фракций с определенным максимумом распределения частиц по размеру был использован метод аэродинамического разделения, реализованный на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (Nosokawa ALPINE, Германия). Принципиальная схема установки 50 АТР приведена на рисунке 2.2. Разделение осуществляется следующим образом: исходный материал, подвергаемый разделению, помещается в загрузочный бункер 4 и с помощью шнекового дозатора 5 подается на ротор классификатора 13, оснащенного направленными к центру короткими прямыми каналами. На частицы в канале действуют противоположно направленные силы: сила воздушного потока, генерируемого вентилятором 1, и центробежная сила, возникающая при вращении ротора 13.



**Рисунок 2.2** – Принципиальная схема аэродинамического классификатора 50 АТР («HOSOKAWA ALPINE AG», Германия):

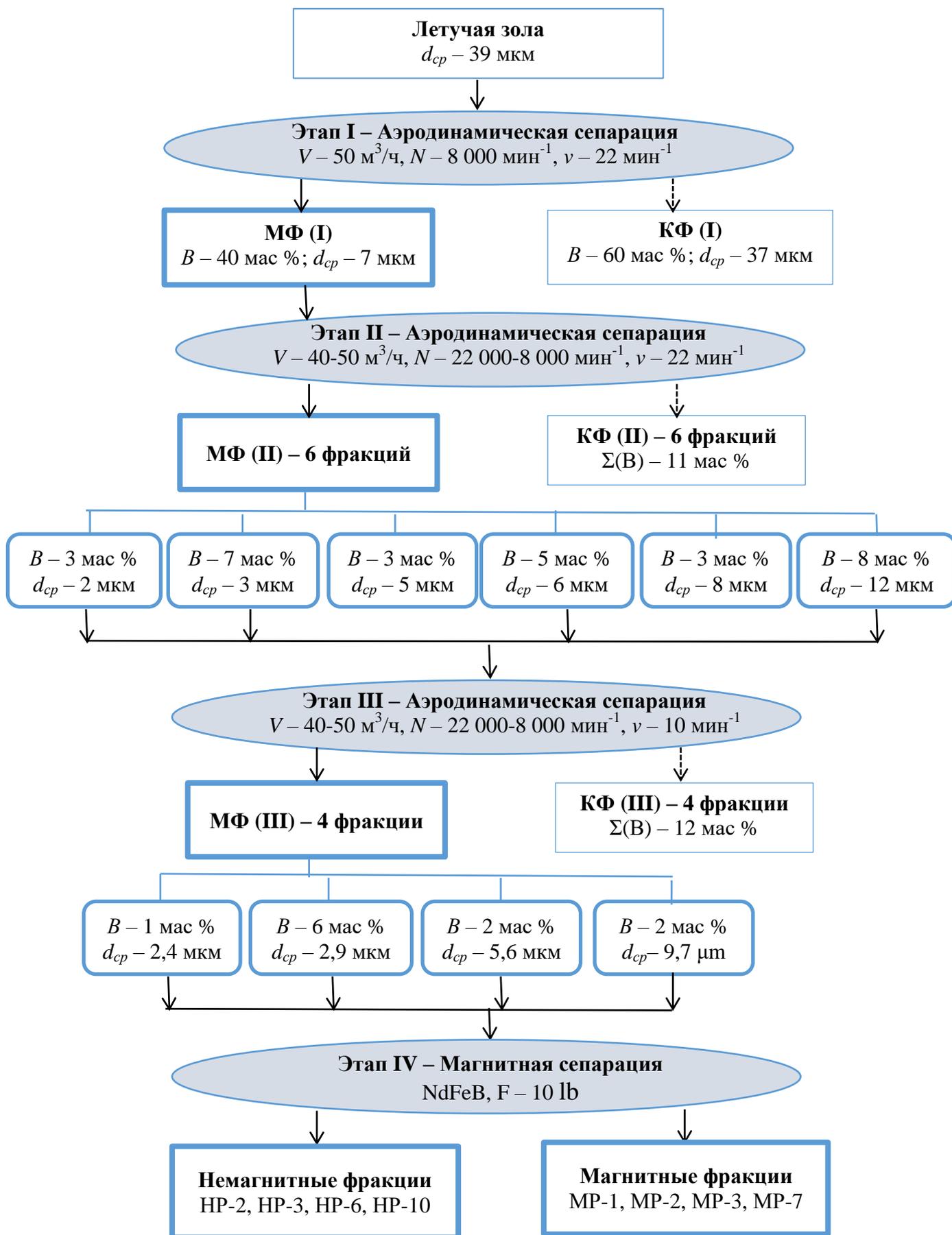
- |                            |  |
|----------------------------|--|
| 1 – вентилятор             | 8 – очистка фильтра  |
| 2 – рукавный фильтр        | 9 – продувочный воздух зазора ротора                       |
| 3 – бункер для продукта МФ | 10 – продувочный воздух системы подшипников классификатора |
| 4 – загрузочный бункер     | 11 – циклон  |
| 5 – шнековый дозатор       | 12 – всасывающий трубопровод                               |
| 6 – бункер для продукта КФ | 13 – классификатор   |
| 7 – подача воздуха         |  |

В результате более мелкие и легкие частицы захватываются воздушным потоком, проходят через ротор классификатора и собираются в бункере 3. Этот продукт имеет маркировку **МФ** (мелкая фракция). Крупные и тяжелые частицы, выталкиваются из канала центробежной силой и, не проходя через ротор классификатора, собираются в бункере 6, формируя продукт **КФ** (крупная фракция). Регулировка параметров разделения осуществляется за счет изменения

числа оборотов ротора от 800 до 22 000 мин<sup>-1</sup> и/или величины объемного расхода воздушного потока в пределах 40-125 м<sup>3</sup>/ч. При постоянном воздушном потоке увеличение числа оборотов приводит к уменьшению среднего размера частиц продукта МФ и снижению его выхода. Повышение расхода воздуха при постоянном числе оборотов способствует увеличению среднего размера частиц продукта МФ и росту его выхода. Загрузку золы-уноса осуществляли партиями массой (m) от 1 000 до 2 000 г. Длительность разделения (t) составляла 15-30 мин. Производительность установки, определяемая как отношение m/t, составляла 2-4 кг/час.

На рисунке 2.3 представлена блок-схема технологических этапов выделения дисперсных узких фракций из летучей золы **серии Р** [140]. На первом этапе аэродинамической классификации (Этап I) исходная зола была разделена на два продукта – мелкий (МФ) и крупный (КФ) с выходом 40 и 60 мас. % соответственно. Загрузку золы осуществляли партиями массой (m) 2 000 г; скорость воздушного потока (V) составляла 50 м<sup>3</sup>/ч, скорость вращения ротора (N) – 8 000 мин<sup>-1</sup>, скорость дозатора (v) – 22 мин<sup>-1</sup>, длительность разделения (t) – 15 мин. Полученные за одну стадию с минимальными затратами мелкий и крупный продукт существенно отличаются размером частиц:  $d_{cp}$  – 7 и 37 мкм соответственно.

На втором этапе мелкий продукт МФ был подвергнут классификации, включающей несколько последовательных циклов разделения при различных режимах классификатора (Этап II, рисунок 2.3). Вначале при следующих параметрах разделения: V – 40 м<sup>3</sup>/ч, N – 22 000 мин<sup>-1</sup>, v – 22 мин<sup>-1</sup>, t – 8 мин, была выделена самая мелкая по размеру узкая фракция. Далее для выделения каждой последующей по размеру мелкой фракции с бóльшим средним диаметром был использован крупный продукт от предыдущего цикла: V была увеличена до 50 м<sup>3</sup>/ч, а N последовательно уменьшалась при переходе от одного цикла к другому в интервале от 22 000 до 8 000 мин<sup>-1</sup> при неизменных параметрах v и t (приложение А). В результате разделения получены 4 целевые фракции со средним диаметром 2, 3, 6 и 12 мкм.



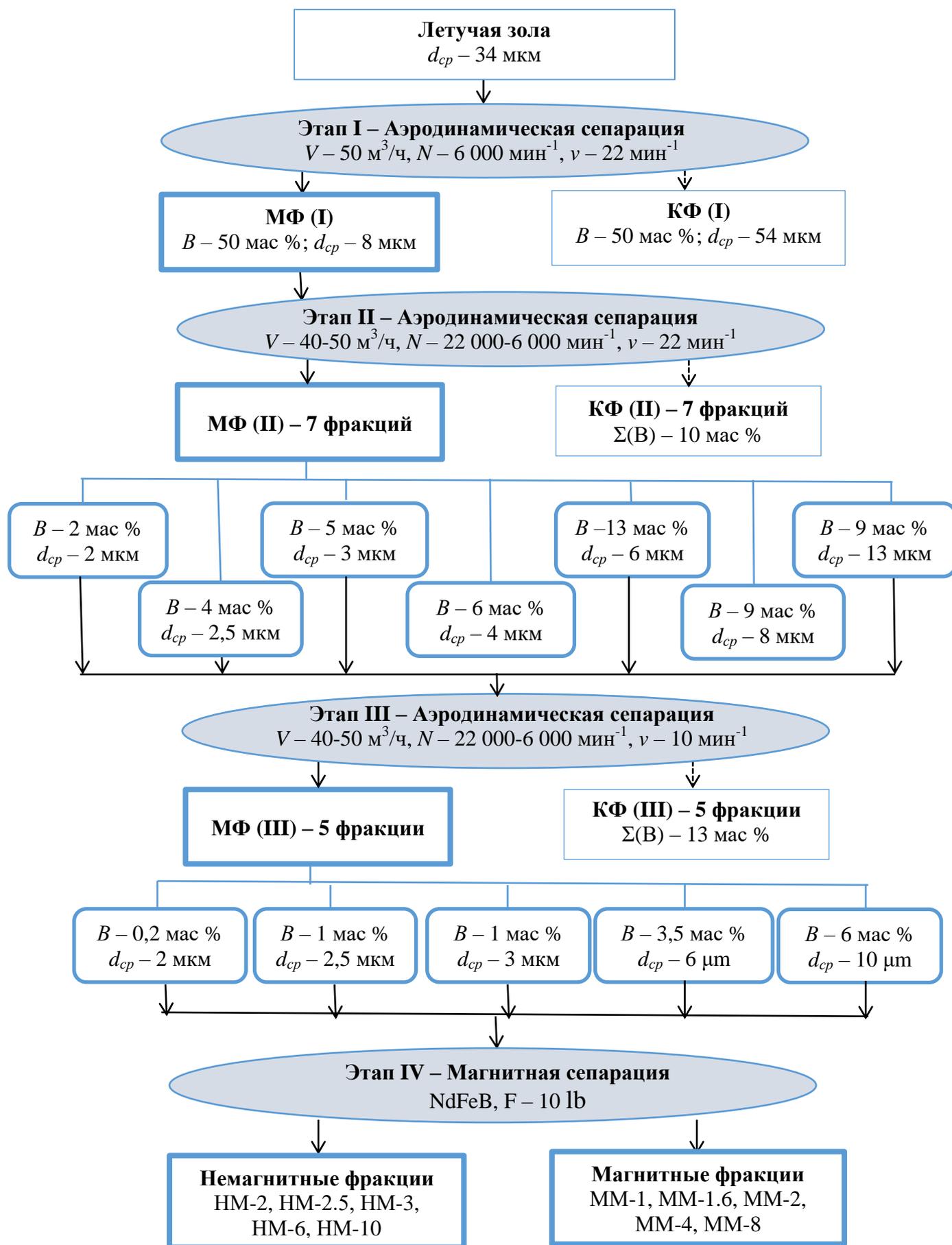
**Рисунок 2.3** – Блок-схема технологических этапов выделения фракций дисперсных микросфер из летучей золы пылевидного сжигания каменного угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС (серия Р)

На третьем этапе 4 целевые фракции (Этап III, рисунок 2.3) были подвергнуты дополнительному разделению при тех же параметрах, но со сниженной до  $10 \text{ мин}^{-1}$  скоростью дозатора, скорость подачи материала снизилась в 2 раза (приложение Б). Это позволило получить более узкие распределения частиц по размерам для фракций со средним диаметром 2, 3, 6 и 10 мкм.

Заключительным этапом технологической схемы выделения узких фракций (рисунок 2.3) являлась мокрая магнитная сепарация (Этап IV), выполненная в дистиллированной воде с использованием неодимового магнита (NdFeB, F – 24 lb).

На рисунке 2.4 представлена блок-схема технологических этапов выделения дисперсных узких фракций из летучей золы **серии М**. На первом этапе аэродинамической классификации (Этап I, рисунок 2.4) исходная зола была разделена на два продукта – мелкий (МФ) и крупный (КФ) с выходом 50 и 50 мас. % соответственно. Загрузку золы в классификатор осуществляли партиями массой ( $m$ ) 2 000 г; скорость воздушного потока ( $V$ ) составляла  $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ , скорость вращения ротора ( $N$ ) –  $6\,000 \text{ мин}^{-1}$ , скорость дозатора ( $v$ ) –  $22 \text{ мин}^{-1}$ , длительность разделения ( $t$ ) – 15 мин. Полученные за одну стадию с минимальными затратами мелкий и крупный продукт существенно отличаются размером частиц:  $d_{\text{ср}}$  – 8 и 54 мкм соответственно.

На втором этапе мелкий продукт МФ был подвергнут классификации, включающей несколько последовательных циклов разделения при различных режимах классификатора (Этап II, рисунок 2.4). Вначале при следующих параметрах разделения:  $V$  –  $40 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $N$  –  $22\,000 \text{ мин}^{-1}$ ,  $v$  –  $22 \text{ мин}^{-1}$ ,  $t$  – 8 мин, была выделена самая мелкая по размеру узкая фракция. Далее для выделения каждой последующей по размеру мелкой фракции с бóльшим средним диаметром был использован крупный продукт от предыдущего цикла:  $V$  была увеличена до  $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а  $N$  последовательно уменьшалась при переходе от одного цикла к другому в интервале от  $22\,000$  до  $6\,000 \text{ мин}^{-1}$  при неизменных параметрах  $v$  и  $t$  (Приложение В). В результате разделения получены 5 целевых фракции со средним диаметром 2, 2,5, 3, 6 и 13 мкм.



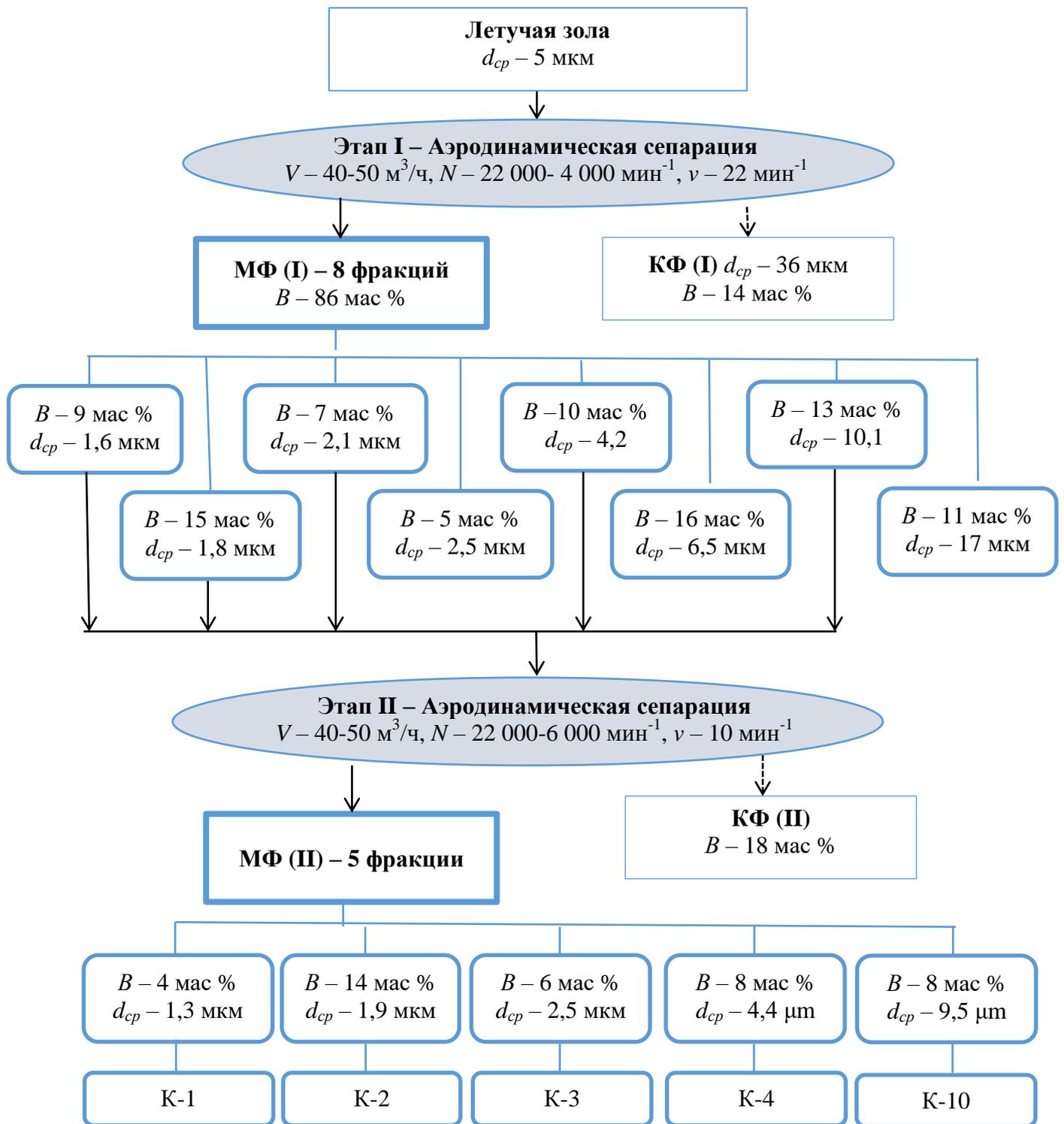
**Рисунок 2.4** – Блок-схема технологических этапов выделения фракций дисперсных микросфер из летучей зола от пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна на Московской ТЭЦ-22 (серия М)

На третьем этапе 5 целевые фракции (Этап III, рисунок 2.4) были подвергнуты дополнительному разделению при тех же параметрах, но со сниженной скоростью дозатора до  $10 \text{ мин}^{-1}$  скорость подачи материала снизилась в 2 раза (Приложение Г). Это позволило получить более узкие распределения частиц по размерам для фракций золы со средним диаметром 2, 2,5, 3, 6 и 10 мкм.

Заключительным этапом технологической схемы являлась мокрая магнитная сепарация (Этап IV, рисунок 2.4), выполненная в дистиллированной воде с использованием неодимового магнита (NdFeB, F – 24 lb).

На рисунке 2.5 представлена блок-схема технологических этапов выделения дисперсных узких фракций из летучей золы **серии К** [141]. На первом этапе аэродинамической классификации (Этап I, рисунок 2.5) исходная зола была последовательно разделена при различных режимах классификатора. Вначале при следующих параметрах разделения:  $V - 40 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $N - 22\,000 \text{ мин}^{-1}$ ,  $v - 22 \text{ мин}^{-1}$ ,  $t - 8 \text{ мин}$ , была выделена самая мелкая по размеру узкая фракция. Далее для выделения каждой последующей по размеру мелкой фракции с бóльшим средним диаметром был использован крупный продукт от предыдущего цикла:  $V$  была увеличена до  $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а  $N$  последовательно уменьшалась при переходе от одного цикла к другому в интервале от  $22\,000$  до  $4\,000 \text{ мин}^{-1}$  при неизменных параметрах  $v$  и  $t$  (Приложение Д). В результате разделения получены 5 целевых фракции со средним диаметром 1,6, 1,8, 2,1, 4,2 и 10,1 мкм.

На втором этапе мелкий продукт МФ (Этап II, рисунок 2.5) был подвергнут дополнительному разделению при тех же параметрах, но со сниженной до  $10 \text{ мин}^{-1}$  скоростью дозатора, скорость подачи материала снизилась в 2 раза (приложение Е). Это позволило получить более узкие распределения частиц по размерам для фракций со средним диаметром 1,3, 1,9, 2,2, 4,4 и 9,5 мкм.



**Рисунок 2.5** – Блок-схема технологических этапов выделения фракций дисперсных микросфер из летучей зола от пылевидного сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна на Красноярской ТЭЦ-2 (серия К)

## 2.3 Методики исследования физико-химических свойств узких фракций дисперсных микросфер

Каждая фракция микросфер была охарактеризована набором параметров, включающим насыпную плотность ( $\rho_{\text{нас}}$ ), распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул ( $d_{\text{ср}}$ ), химический и фазовый составы, составы индивидуальных глобул.

Отбор пробы осуществляли по методике [142]. Отбор точечных проб производили металлическим пробоотборником сыпучих материалов, методом конверта с шагом 15-20 см по высоте. Перемешивание для получения представительной пробы осуществлялось десятикратным пересыпанием объединенной пробы, полученной при смешении всех точечных проб. Разделение пробы до необходимого объема осуществлялось методом квартования.

Определение насыпной плотности  $\rho_{\text{нас}}$  осуществляли по стандартной методике [143], которая распространяется на частицы размером от 0,05 до 10 мм. Уплотнение образцов до нормированного объема проводилось на автоматизированном анализаторе Autotap (Quantachrome Instruments, США). Насыпную плотность определяли как отношение массы микросфер к занимаемому объему при нормированном уплотнении, величина плотности рассчитывалась как среднее арифметическое трех-пяти измерений.

Распределение частиц по размеру определяли на лазерном анализаторе MicroTec 22 (Fritsch, Германия) в мокром режиме с использованием дистиллированной воды и ультразвукового источника, позволяющего разрушать агломераты зольных частиц. Величину среднего диаметра глобул определяли по трем независимым измерениям. Абсолютная погрешность измерений не превышала  $\pm 0,3$  мкм.

Для определения содержания магнитной фракции и получения немагнитных фракций был использован метод мокрой магнитной сепарации в воде неодимовым магнитом (NdFeB, F – 24 lb).

Химический состав исходных зол-уноса и выделенных узких фракций микросфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана, марганца, серы и фосфора, а также потери при прокаливании (п.п.п.), определяли по стандартной методике [144]. Стандартная ошибка повторяемости ( $S_n$ ) и расхождение между результатами параллельных определений ( $R_{max}$ ) для макрокомпонентов в зависимости от их содержания не превышали значений, указанных в таблице 2.3.

**Таблица 2.3** – Ошибка повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений по ГОСТ [144]

Оксид	Содержание оксида, мас. %	$S_n$	$R_{max}$	Оксид	Содержание оксида, мас. %	$S_n$	$R_{max}$
SiO <sub>2</sub>	40-70	±0,35	0,50	MgO	Меньше 1,0	±0,10	0,15
	70-85	±0,45	0,60		1,0-6,0	±0,20	0,30
	Больше 85	±0,60	0,80	K <sub>2</sub> O	Меньше 1,0	±0,06	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-20	±0,20	0,30		1,0-5,0	±0,15	0,20
	20-70	±0,30	0,40	Na <sub>2</sub> O	Меньше 1,0	±0,04	0,06
FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-1,0	±0,04	0,05		1,0-5,0	±0,10	0,15
	CaO	1-10	±0,15	0,20	TiO <sub>2</sub>	Меньше 0,5	±0,04
0,5-1,5						±0,07	0,10
					1,5-5,0	±0,20	0,30

Фазовый состав исходных и модифицированных узких фракций микросфер определяли с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [145]. Измерения проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (PANalytical) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для CuK<sub>α</sub>-излучения. Структурные параметры и содержание кристаллических фаз определены и уточнены методом минимизации производной разности (МНР) [146]. В методе

МПР кривая разности между расчетным и экспериментальным профилем дифрактограммы рассматривается в качестве аппроксимирующей линии фона, которая предполагается плавно меняющейся функцией угла дифракции. Оптимизация структурных, микроструктурных и других параметров, включенных в модель дифрактограммы, производится путем минимизации кривизны и осцилляций разностного профиля, а не абсолютных значений разности. Расчетный профиль после уточнения МПР корректно воспроизводит все детали кристаллической компоненты дифрактограммы и на разностной кривой, помимо аморфного гало, проявляются лишь статистический шум и едва заметные остаточные осцилляции.

Процедура МПР реализована в пакете компьютерных программ для рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа поликристаллических веществ [147]. Содержание стеклофазы определялось методом внешнего стандарта. Коэффициенты поглощения образцов рассчитывались, исходя из общего элементного состава по данным химического анализа. Для контроля воспроизводимости результатов в часть образцов подмешивался внутренний стандарт NaCl.

При моделировании профиля рентгенограммы использовалась функция ТСН-pseudo-Voigt [148], которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Для определения приборного уширения использовалась рентгенограмма крупнокристаллического образца корунда. Объемно-нормированный размер кристаллитов рассчитывался, исходя из уточненных параметров интегрального уширения Лоренцевой и Гауссовой компонент формы дифракционных пиков, после вычитания приборной составляющей.<sup>1</sup>

Исследование морфологии глобул выполняли на порошковых образцах, закрепленных углеродным скотчем (*Ted Pella Inc.*) на плоской подложке, с применением сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (*Hitachi, Япония*) при увеличении  $\times 500-10000$ . Микроструктура излома керамических образцов,

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность с.н.с. ИХХТ СО РАН Соловьеву Л.А. за помощь в проведении этого исследования

полученных на основе узких фракций дисперсных микросфер, изучена с применением сканирующих электронных микроскопов ТМ-4000 (*Hitachi, Япония*) и SU3500 (*Hitachi, Япония*) при увеличении  $\times 1000-10000$ .

Исследование состава индивидуальных глобул проводили методом СЭМ-ЭДА с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ-4000 (*Hitachi, Япония*), оснащенного системой микроанализа Quantax 70 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (*Bruker XFlash 430H*), при увеличении  $\times 1000$  и ускоряющем напряжении 15 кВ. Порошковые образцы присыпкой фиксировали на проводящем углеродном скотче Carbon Conductive Tape double coated (*Ted Pella Inc., США*), закрепленном на плоской подложке диаметром 30 мм и толщиной 1-3 мм из полиметилметакрилатной смолы Duorug (*Adler, Австрия*). Для формирования проводящего покрытия на поверхность порошковых образцов напыляли слой пластины толщиной 20 нм, используя установку вакуумного напыления Emitech K575XD Turbo Sputter Coater (*Quorum Technologies Limited, Великобритания*). Время накопления данных составляло не менее 10 мин, что позволяло проводить количественную обработку спектров. Для каждой глобулы определялось содержание элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn), элементный состав был пересчитан на оксиды, а их сумма была приведена к 100%.<sup>2</sup>

Синхронный термический анализ (ДСК-ТГ) был проведен для анализа процессов, происходящих при нагревании фракции дисперсных микросфер для получения керамических материалов, ДСК-ТГ проводили в динамической газовой смеси 20% O<sub>2</sub>+80% Ar с общим расходом 50 см<sup>2</sup> с одновременной регистрацией изменений массы, теплового потока и состава газообразных продуктов (в пересчете на молекулярные ионы Ar<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, SO<sub>2</sub><sup>+</sup> и H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) на установке синхронного термического анализа Jupiter STA 449C с системой Aëolos QMS Масс-спектральный анализатор 403C (MS) (*Netzsch, Германия*). Измерения проводились в тигли Pt-Rh без крышек с линейной скоростью изменения

---

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность к.х.н., н.с. ИХХТ СО РАН Мазуровой Е.В. за помощь в проведении этого исследования.

температуры 10 °С/мин в диапазоне 40–1100 °С при массе образца 20 мг. Датчик ДСК был откалиброван по тепловому потоку с помощью измерения теплоемкости сапфирового диска в соответствии с методом DIN 51007:1994-06 Термический анализ; принципы дифференциального термического анализа. Первичные термоаналитические данные были обработаны с использованием лицензионного программного пакета NETZSCH Proteus.<sup>3</sup>

## **2.4 Методики получение стеклокерамических материалов на основе узких фракций дисперсных микросфер**

Перед формированием композитных материалов с целью стабилизации химического состава узкие фракции дисперсных микросфер подвергались отжигу от частиц несгоревшего углерода, присутствующего в золах от сжигания угля, а отдельные образцы – кислотной обработке для удаления выщелачиваемых катионов. Удаление частиц недожога осуществляли при 815 °С в окислительной атмосфере в течение 1 часа по методике определения зольности [149]. Кислотную обработку выполняли в смеси концентрированных азотной HNO<sub>3</sub> и соляной HCl кислот, взятых в соотношении 1:3 по объёму, в течение 2 часов при постоянном перемешивании. Соотношение дисперсных микросфер к смеси кислот составляло 1:3, травленный образец промывали водой до нейтрального значения pH и сушили при 115 °С до постоянной массы.

Получение стеклокерамических и керамических композитов на основе узких фракций дисперсных микросфер осуществляли методом компактирования порошковых образцов путем холодного статического одноосного прессования в закрытой жесткой пресс-форме [150] на лабораторном гидравлическом прессе (*Carver #4350, США*) с последующим высокотемпературным обжигом в муфельной печи.

---

<sup>3</sup> Автор выражает благодарность вед. инж. ИХХТ СО РАН Юмашеву В.В. за помощь в проведении этого исследования.

Для получения керамики из узкой фракции золы  $d_{cp} = 3$  мкм использовали сухое прессование, а для узких фракции зол с  $d_{cp} = 10$  мкм добавляли 10% дистиллированной воды

При давлении 50 и 100 МПа были получены таблетки цилиндрической формы диаметром 10-16 мм и высотой 8-15 мм. Плоские мембраны диаметром 28 мм и толщиной 4 мм были получены при давлении 40 МПа в пересчете на площадь осевого сечения заготовки.

Перед спеканием в муфеле спрессованные образцы сушили при температуре 90-115 °С в течение 1-2 часов для удаления влаги до постоянной массы.

Обжиг в муфельной печи проводили в интервале температур от 1000 до 1150 °С с выдержкой в течение 2-3 часов и 1200 °С с выдержкой в течение 0,5 часа. Температурный режим был выбран по результатам термического анализа.

## **2.5 Методики определения характеристик стеклокерамических материалов на основе узких фракций дисперсных микросфер**

Для стеклокристаллических и керамических композитов, полученных на основе узких фракций дисперсных микросфер, были определены следующие характеристики: коэффициент спекания, кажущаяся плотность, водопоглощение, открытая пористость, предел прочности при сжатии, кислотостойкость. Эти показатели стандартно характеризуют керамические материалы различного назначения и определялись по соответствующим ГОСТам, устанавливающим методики определения, аппаратное оформление и метрологические нормы точности.

Коэффициент спекания  $k_{сп} = V_2/V_1$  – безразмерная величина, определялась по отношению объема образца после прокаливании ( $V_2 = \pi r_2^2 h_2$ ) к объему спрессованного образца ( $V_1 = \pi r_1^2 h_1$ ).

Кажущаяся плотность ( $\text{г/см}^3$ ) определяется как отношение массы образца к его общему объему [151].

Водопоглощение (%) характеризует способность материала впитывать и удерживать в порах капиллярах влагу; определялось по отношению массы воды, поглощенной образцом при вакуумировании, к массе исходного образца [151].

Открытая пористость (%) – это отношение объема доступных пор в образце к его общему объему, объем доступных пор определяется путем водонасыщения материала [152].

Предел прочности при сжатии (МПа)  $\sigma_{сж} = F/S$  – напряжение, соответствующее сжимающей нагрузке, при которой происходит разрушение испытуемого образца цилиндрической формы, рассчитывается как отношение разрушающей нагрузки  $F$  (Н) к площади поперечного осевого сечения образца  $S=2Rh$  (мм<sup>2</sup>) [153]; измерение  $F$  проводилось на лабораторном гидравлическом прессе #4350 (*Carver, США*) и на испытательном прессе серии Instron 3369 (*США*) согласно [154].<sup>4</sup>

Кислотостойкость (%) определяется по отношению массы керамического изделия после обработки его 20,4 % раствором соляной кислоты при кипячении в течение 1 часа к массе исходного образца [155].

Исследования морфологии композитных материалов выполняли на сканирующем электронном микроскопе ТМ4000 Plus (*Hitachi, Япония*) в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющих напряжениях 15 и 20 кВ.

Химический состав керамических образцов определен с применением сканирующего электронного микроскопа ТМ-4000 (*Hitachi, Япония*) как среднее по трем площадям при увеличении  $\times 200$ , время сбора данных составляло не менее 10 мин, что позволяло проводить количественную обработку спектров. Время накопления данных составляло не менее 10 мин, что позволяло проводить количественную обработку спектров. Для каждой участка исследования определялось содержание элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn), элементный состав был пересчитан на оксиды, а их сумма была приведена к 100%.

---

<sup>4</sup> Автор выражает благодарность к.т.н., доценту СФУ Добросмыслову С.С. за помощь в проведении этого исследования.

Исследование пористой структуры образцов проводили на порометре капиллярного потока Porolux 1000 (*Porometer, Бельгия*) [156]. Принцип действия порометра основан на вытеснении смачивающей жидкости потоком газа с пошаговым увеличением давления и его стабилизацией. Анализ пористости состоит из измерений двух кривых: мокрая кривая измеряется после пропитки образца смачивающей жидкостью (*Porefil*, поверхностное натяжение 15,9 дин/см), а сухая кривая измеряется на том же несмоленном образце. Точка пересечения (значение давление) мокрой кривой и сухой кривой (взятой с коэффициентом 0,5) соответствует среднему диаметру пор в образце.<sup>5</sup>

Исследование проницаемости и фильтрационных свойств керамических мембран проводили на лабораторной вакуумной установке. Водная суспензия микрокремнезема ( $d_{cp} = 1,9$ ;  $d_{10} = 0,4$ ;  $d_{50} = 1,4$ ;  $d_{90} = 4,2$ ;  $d_{99} = 8,0$  мкм; 1 г/л) подавалась при атмосферном давлении на исследуемую мембрану, с обратной стороны которой при помощи водоструйного насоса создавался перепад давления в 0,6 бар. Концентрацию частиц в исходном растворе и пермеате определяли фотометрическим методом на спектрофотометре Genesys 10S-Vis (*Thermo Scientific, США*). Оптическую плотность измеряли при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 50 мм. Коэффициент задержания рассчитывался по формуле:

$$k = 1 - C_p / C_f, \quad (2.1)$$

где  $C_p$  – концентрация частиц в пермеате,  $C_f$  – концентрация исходного раствора (мг/л). Проницаемость мембран определялась по дистиллированной воде и водной суспензии, как отношение количества пермеата к произведению площади мембраны и времени процесса.

Мёссбауэровские спектры были получены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем в геометрии пропускания с радиоактивным источником  $Co^{57}(Rh)$  при температуре 300 К. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров измеряли относительно стандартного металлического поглотителя  $\alpha-Fe$ .

---

<sup>5</sup> Автор выражает благодарность м.н.с. ИХХТ СО РАН Фадеевой Н.П. за помощь в проведении этого исследования.

Сверхтонкие параметры получены методом наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линий. Обработка выполнялась в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные позиции железа в образцах с помощью расчёта распределений вероятностей сверхтонких полей. В соответствии с полученными результатами формировался предварительный модельный спектр каждого из образцов. На следующем этапе модельные спектры подгонялись к экспериментальным при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении [157, 158].<sup>6</sup>

Магнитные измерения проводились на магнитометре LakeShore VSM 8604 образцовом магнитометре LakeShore VSM 8604 при комнатной температуре в постоянном магнитном поле 0-15 000 Oe с шагом 50 Oe [157, 158].<sup>7</sup>

---

<sup>6</sup> Автор выражает благодарность к.ф.-м.н., н.с. ИФ СО РАН Князеву Ю.В. за помощь в проведении этого исследования.

<sup>7</sup> Автор выражает благодарность к.ф.-м.н., н.с. ИФ СО РАН Семенову С.В. за помощь в проведении этого исследования.

## **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР**

### **3.1 Методологическая основа выделения узких фракций дисперсных микросфер**

Потенциал микросфер энергетических зол как основы функциональных и композитных материалов определяется возможностью стабилизации их состава и, соответственно, свойств, исходя из различий физических характеристик индивидуальных глобул (плотность, размер, магнитные свойства). Методологический подход к получению из энергетических зол переменного состава микросферических продуктов стабилизированного состава [65, 159] базируется на одном из фундаментальных принципов физико-химического анализа, определяющем взаимосвязь «состав – морфология – структура – свойства». Он включает систематическое исследование составов энергетических зол от сжигания разных типов углей, выделение узких фракций микросфер по специально разработанным технологическим схемам, контроль их качества и тестирование функциональных свойств. При разработке на основе дисперсных микросфер энергетических зол новых материалов с заданными свойствами, включая керамические композиты, необходимым условием является использование однородных фракций определенного состава с узким распределением частиц по размерам и воспроизводимыми физико-химическими характеристиками.

В качестве сырьевых источников для получения охарактеризованных фракций дисперсных микросфер использовались летучие золы от пылевидного сжигания каменного и бурого угля на крупных тепловых станциях России: каменного угля марки СС Экибастузского бассейна, каменного угля марки Т Кузнецкого бассейна, бурого угля марки Б2 Канско-Ачинского бассейна. Выбор этих сырьевых источников обусловлен объемами производимых зольных отходов, требующими переработки, а так же существенными различиями состава исходных

зол, позволяющими выделить широкий ассортимент зольных фракций определенного состава. Согласно классификации по стандарту ASTM C618 [58], летучие золы от пылевидного сжигания углей Экибастузского и Кузнецкого и бассейна относятся к классу F (алюмокремнистые), от пылевидного сжигания углей Канско-Ачинского бассейна – к классу C (высококальциевые). В более полной классификации [28] выбранные золы также относятся к разным типам: алюмокремнистые (Sialic), кальцийалюмокремнистых (Calsialic) и железокальцийалюмокремнистые (Ferricalsialic). Селективный отбор проб золы осуществлен из разных полей электрофильтров систем золоулавливания, где предварительно реализована стабилизация состава зольного промпродукта.

Для выделения фракций микросфер с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками из промпродуктов локального отбора зол-уноса были определены параметры основных стадий технологической схемы, включающей методы аэродинамического разделения и магнитной сепарации. Аэродинамическая классификация включала как одностадийное разделение с получением двух целевых продуктов – мелкого и крупного, существенно отличающихся размером частиц и потенциально пригодных для дальнейшего использования, так несколько последовательных циклов разделения при различных режимах, позволяющих выделить однородные узкие фракции дисперсных микросфер [140, 141, 160-163].

Для извлечения магнитных компонентов и стабилизации состава зольных фракций была применена магнитная сепарация. Следует отметить, что магнитные дисперсные микросферы  $PM_{10}$ , из-за высокого содержания железа, оказывают повышенное негативное воздействие на здоровье человека, так как могут вызывать апоптоз легких [164]. Наряду с этим, они являются одним из антропогенных источников магнитного загрязнения [165], рассматриваемого в концепции экологического магнетизма [166, 167]. Поэтому, очень важно повысить степень извлечения магнитных компонентов из летучих зол и найти области их последующего использования. В качестве перспективных направлений следует обратить внимание на создание микросферических композитных

сорбентов со структурой «ядро–оболочка», магнитных носителей, аффинных сорбентов и биосенсоров [80].

В результате реализации отработанных технологических схем разделения были получены фракции дисперсных микросфер со средним диаметром глобул в интервале до 10 мкм. Контроль качества исходного сырья и целевых продуктов на всех стадиях процесса осуществляли методами анализа с минимальной стандартной ошибкой повторяемости и при допустимом расхождении между результатами параллельных определений [159].

Полученные фракции были охарактеризованы набором физико-химических параметров, включающим насыпную плотность, распределение частиц по размерам, химический и фазовый составы, состав и морфология индивидуальных микросфер. Совокупность этих характеристик определяет критерии применимости зольных фракций для получения новых материалов с прогнозируемыми свойствами и позволяет предположить потенциальные области их использования. Возможность использования однородного на микроуровне сырья положительным образом отразилось на решении поставленной в работе задачи по получению на основе дисперсных микросфер стеклокристаллических и керамических композитов. В перспективе, совместное использование однородных фракций заданного состава, выделенных из разных типов зол, позволит варьировать сырьевой состав композиций.

## **3.2 Изучение физико-химические свойства узких фракций дисперсных микросфер**

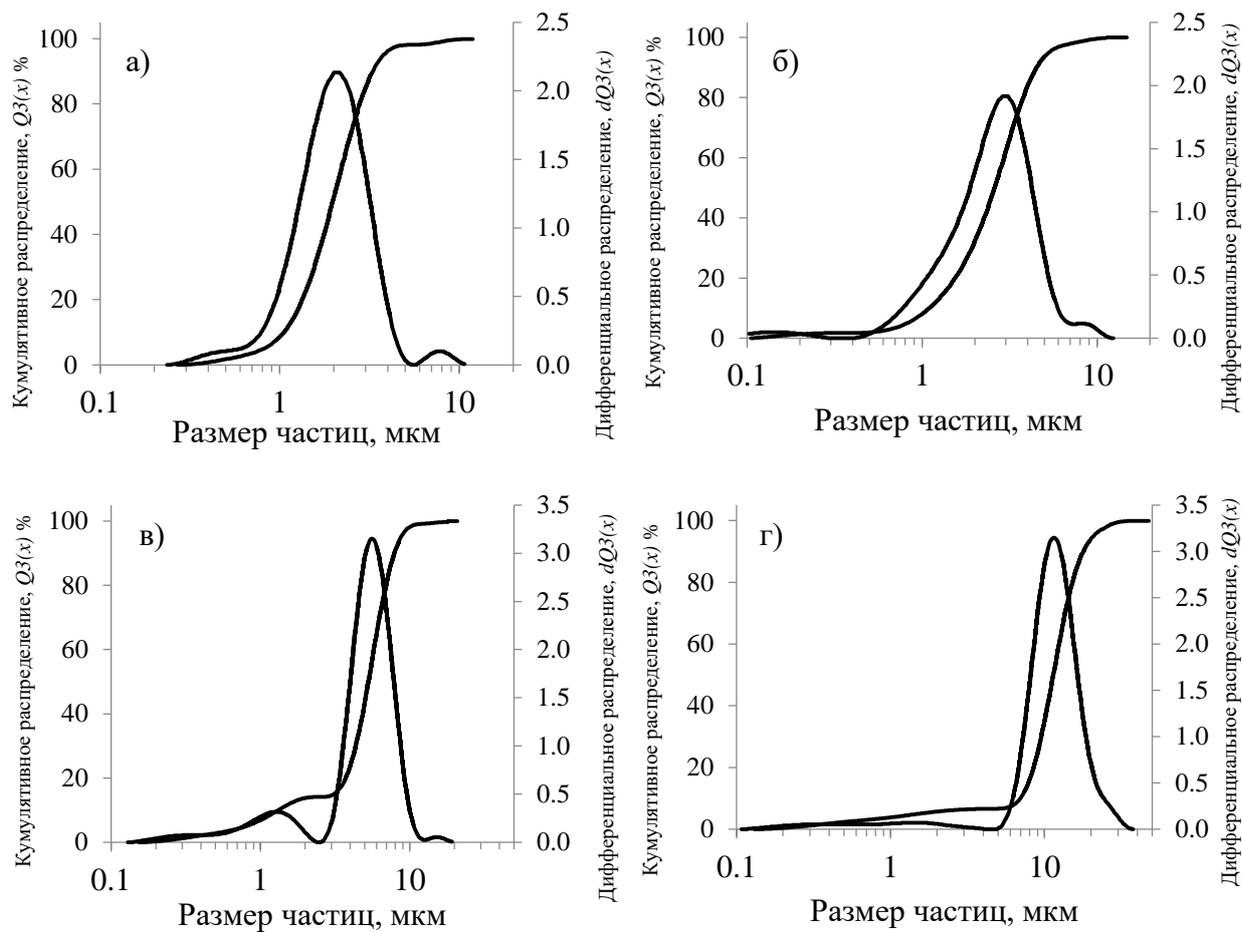
### **3.2.1 Насыпная плотность и распределение частиц по размеру узких фракций дисперсных микросфер**

Значения насыпной плотности и характеристики распределения по размеру узких фракций дисперсных микросфер приведены таблице 3.1. Распределения частиц по размеру в кумулятивной и дифференциальной форме для фракций

серии Р представлены на рисунке 3.1, серии М – рисунке 3.2, серии К – рисунке 3.3. Кривые распределения демонстрируют узкие диапазоны размеров частиц, значения  $d_{cp}$  составляют 1,3-9,9 мкм. Установлено, что с ростом  $d_{cp}$  насыпная плотность фракций увеличивается, находясь в интервале 0,90-1,07 г/см<sup>3</sup> для серии Р, 0,80-1,24 г/см<sup>3</sup> – для серии М и 0,89-1,50 г/см<sup>3</sup> – для серии К.

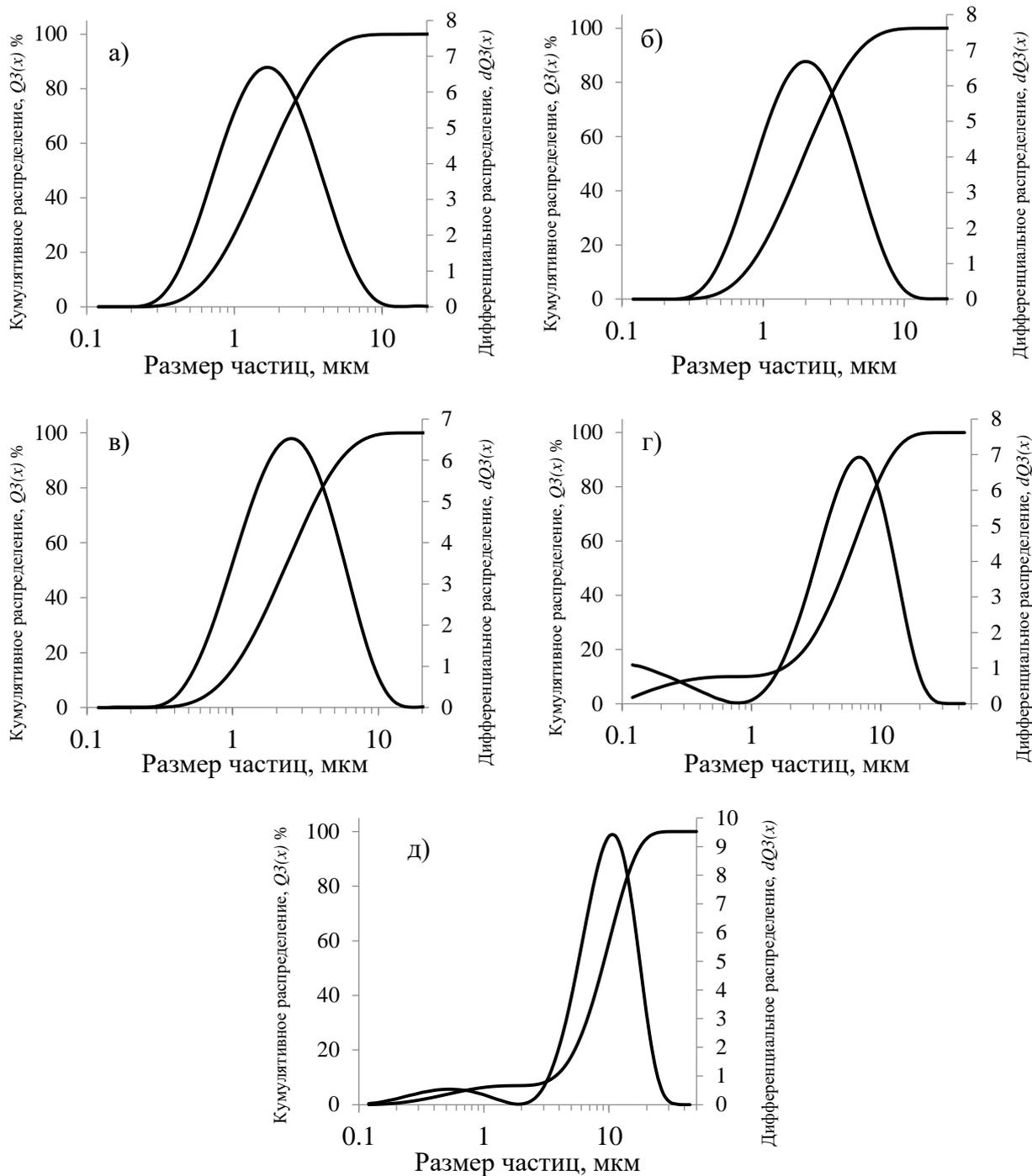
**Таблица 3.1** - Насыпная плотность и характеристики распределения частиц по размерам узких фракций дисперсных микросфер

Наименование образца	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Параметр распределения, мкм				
		$d_{cp}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{99}$
Серия Р						
НР-2	0,90	2,4	0,8	1,9	4,5	7,9
НР-3	0,91	2,9	0,9	2,3	5,7	9,8
НР-6	1,05	5,6	1,3	5,1	11,4	18,1
НР-10	1,07	9,7	3,4	9,2	16,7	23,9
Серия М						
НМ-2	0,80	2,1	0,7	1,7	4,1	7,3
НМ-2,5	1,05	2,5	0,8	2,0	4,8	8,3
НМ-3	1,14	3,0	0,9	2,4	5,8	10,0
НМ-6	1,24	6,4	0,9	5,6	12,4	19,5
НМ-10	1,23	9,9	3,8	9,4	16,9	24,2
Серия К						
К-1	0,89	1,3	0,5	1,3	3,1	5,4
К-2	1,01	1,9	0,6	1,5	3,8	6,6
К-3	1,12	2,5	0,7	2,0	4,9	8,4
К-4	1,24	4,4	0,2	3,7	8,8	14,4
К-10	1,50	9,5	3,7	8,9	16,4	23,7

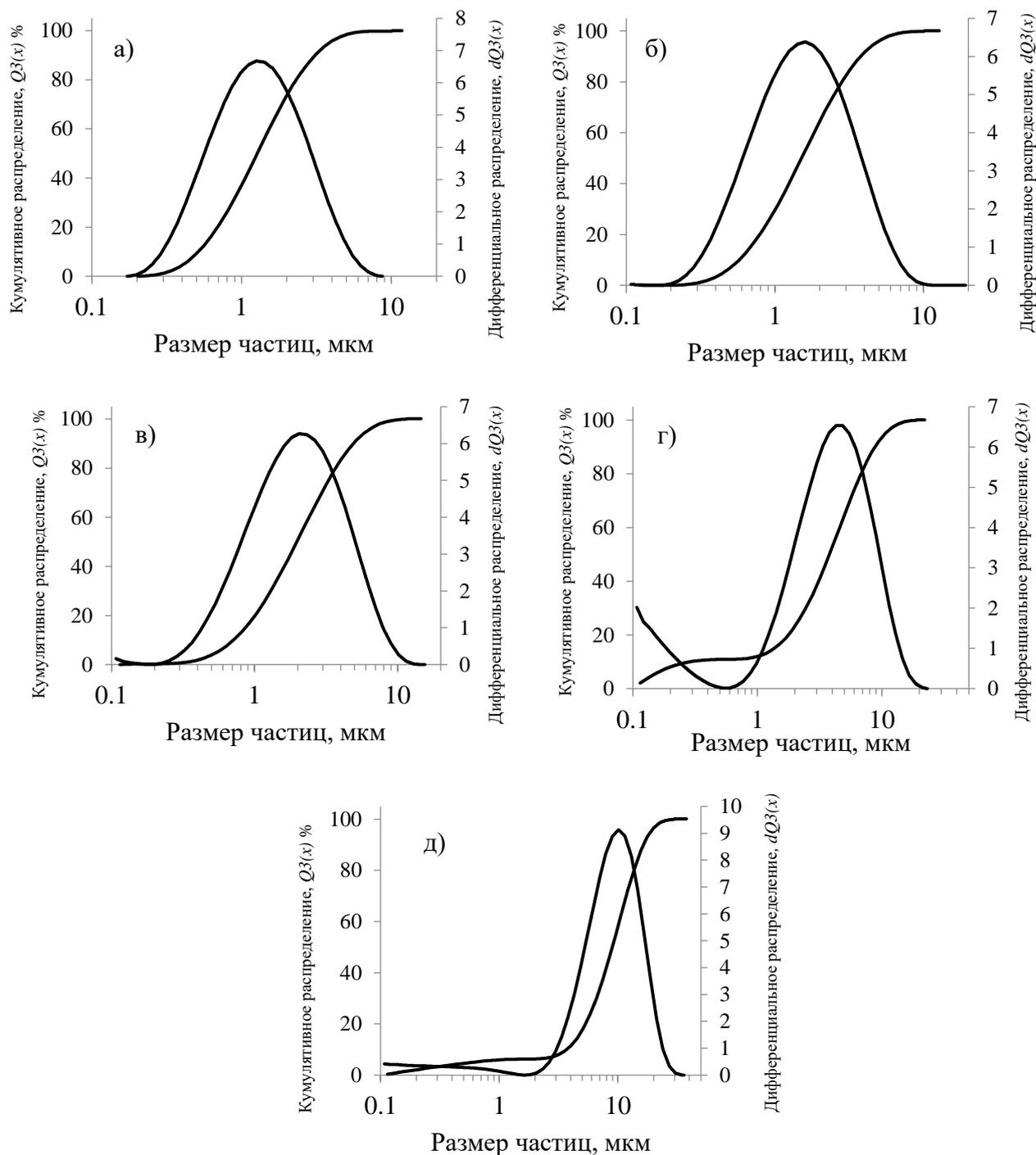


**Рисунок 3.1** – Распределение частиц по размеру в кумулятивной (интегральной)  $Q_3(x)$  и дифференциальной  $dQ_3(x)$  форме для узких фракций дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы серии Р:

а – НР-2, б – НР-3, в – НР-6, г – НР-10



**Рисунок 3.2** – Распределение частиц по размеру в кумулятивной (интегральной)  $Q_3(x)$  и дифференциальной  $dQ_3(x)$  форме для узких фракций дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы серии М:  
а – НМ-2; б – НМ-2,5; в – НМ-3; г – НМ-6; д – НМ-10



**Рисунок 3.3** – Распределение частиц по размеру в кумулятивной (интегральной)  $Q_3(x)$  и дифференциальной  $dQ_3(x)$  форме для узких фракций дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы серии К:  
 а – К-1, б – К-2, в – К-3, г – К-4, д – К-10

Таким образом, из летучих зол от сжигания каменных и бурых углей выделены узкие фракции дисперсных микросфер со средним диаметром глобул в интервале до 2,5 мкм, относящиеся к экологически опасным взвешенным частицам  $PM_{2,5}$ , и со средним диаметром глобул в интервале от 2,5 до 10 мкм, относящиеся к  $PM_{10}$ .

### 3.2.2 Химический и фазовый составы узких фракций дисперсных микросфер

По данным химического анализа выделенные узкие фракции дисперсных микросфер представляют собой многокомпонентную систему  $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O-SO_3$  (таблица 3.2, таблица 3.3).

**Таблица 3.2** – Химический состав (мас. %) узких фракций дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы от сжигания каменного угля

Наименование образца	П.п.п.	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$	$SO_3$
Серия Р									
НР-2	6,30	70,33	24,52	3,31	0,83	0,24	0,32	0,45	0,00
НР-3	5,35	70,61	23,32	2,51	1,47	1,26	0,32	0,45	0,06
НР-6	3,25	65,21	23,34	4,01	3,48	2,88	0,39	0,62	0,07
НР-10	1,35	67,24	28,13	1,95	1,43	0,34	0,40	0,47	0,04
Серия М									
НМ-2	16,20	60,07	24,76	8,03	3,30	1,04	0,74	1,95	0,11
НМ-2,5	12,28	59,33	26,93	7,26	2,98	0,87	0,69	1,83	0,11
НМ-3	9,85	58,76	25,85	7,66	4,61	1,32	0,67	1,06	0,07
НМ-6	7,60	61,55	25,29	6,36	3,15	1,19	0,67	1,70	0,09
НМ-10	7,30	63,41	24,59	4,88	3,02	1,53	0,70	1,79	0,08

\* содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия и серы были пересчитаны: из общего химического анализа вычтено значение п.п.п., сумма оксидов приведена к 100%

**Таблица 3.3** – Химический состав (мас. %) узких фракций дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы от сжигания бурого угля

Наименование образца	П.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
К-1	5,30	14,84	9,73	14,81	40,86	8,70	0,34	0,19	0,34	10,19
К-2	5,50	16,87	8,94	14,63	41,95	8,76	0,32	0,15	0,27	8,11
К-3	10,80	17,77	8,93	15,61	43,16	8,74	0,30	0,21	0,11	5,17
К-4	5,35	24,73	8,42	13,78	38,32	9,91	0,72	0,21	0,21	3,70
К-10	2,20	34,08	8,05	12,54	33,97	8,57	0,38	0,33	0,17	1,91

\* содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия, титана и серы были пересчитаны: из общего химического анализа вычтено значение п.п.п., сумма оксидов приведена к 100%

Основными компонентами химического состава немагнитных фракций серии Р и серии М являются оксиды кремния и алюминия: содержания SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяются в интервале 65-71, 23-28 и 59-63, 25-27 мас. % соответственно, а их сумма составляет 85-95 мас. % (таблица 3.2). Содержание оксида железа для серии Р невелико – 2-4, для серии М больше – 5-8 мас. %, что в сумме с алюмосиликатными компонентами системы достигает 92-98 мас. %.

Отличительной особенностью химического состава фракций серии К (таблица 3.3) является высокое содержание CaO – 34-43 мас. %, к другим макрокомпонентам относятся SiO<sub>2</sub> – 15-34, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13-16, MgO – 9-10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8-10 мас. %, что в сумме составляет 89-97 мас. %; в мелких фракция с  $d_{cp}$  до 2,5 мкм установлено высокое содержание серы: SO<sub>3</sub> – 5-10 мас. %.

В фазовом составе узких фракций дисперсных микросфер (таблица 3.4, таблица 3.5) основной составляющей является аморфная стеклофаза, количество которой максимально для серии М – 91-94 мас. %, для серии Р составляет 64-69, для серии К – 41-51 мас. %. Высокое содержание аморфной составляющей является следствием неравновесности процесса пылевидного сжигания угля, когда в условиях высоких температурных градиентов при малых временах

контакта ~1 сек. термохимические превращения минеральных форм протекают не до конца [27, 168].

**Таблица 3.4** – Фазовый состав (мас. %) узких фракций дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы от сжигания каменного угля

Наименование образца	Стеклофаза	Муллит	Кварц	Fe-шпинель	Гематит	Кальцит
Серия Р						
НР-2	66,2	16,9	16,7	0,2		–
НР-3	64,8	16,8	18,1	0,3		–
НР-6	63,5	21,4	15,0	0,1		–
НР-10	68,8	21,4	9,8	–		–
Серия М						
НМ-2	94,1	3,2	1,8	0,5	0,4	–
НМ-2,5	93,4	3,6	1,9	0,9	0,2	–
НМ-3	93,1	3,0	2,2	0,9	0,5	0,3
НМ-6	92,3	3,2	3,5	–	0,7	0,3
НМ-10	91,4	4,1	3,6	–	0,6	0,3

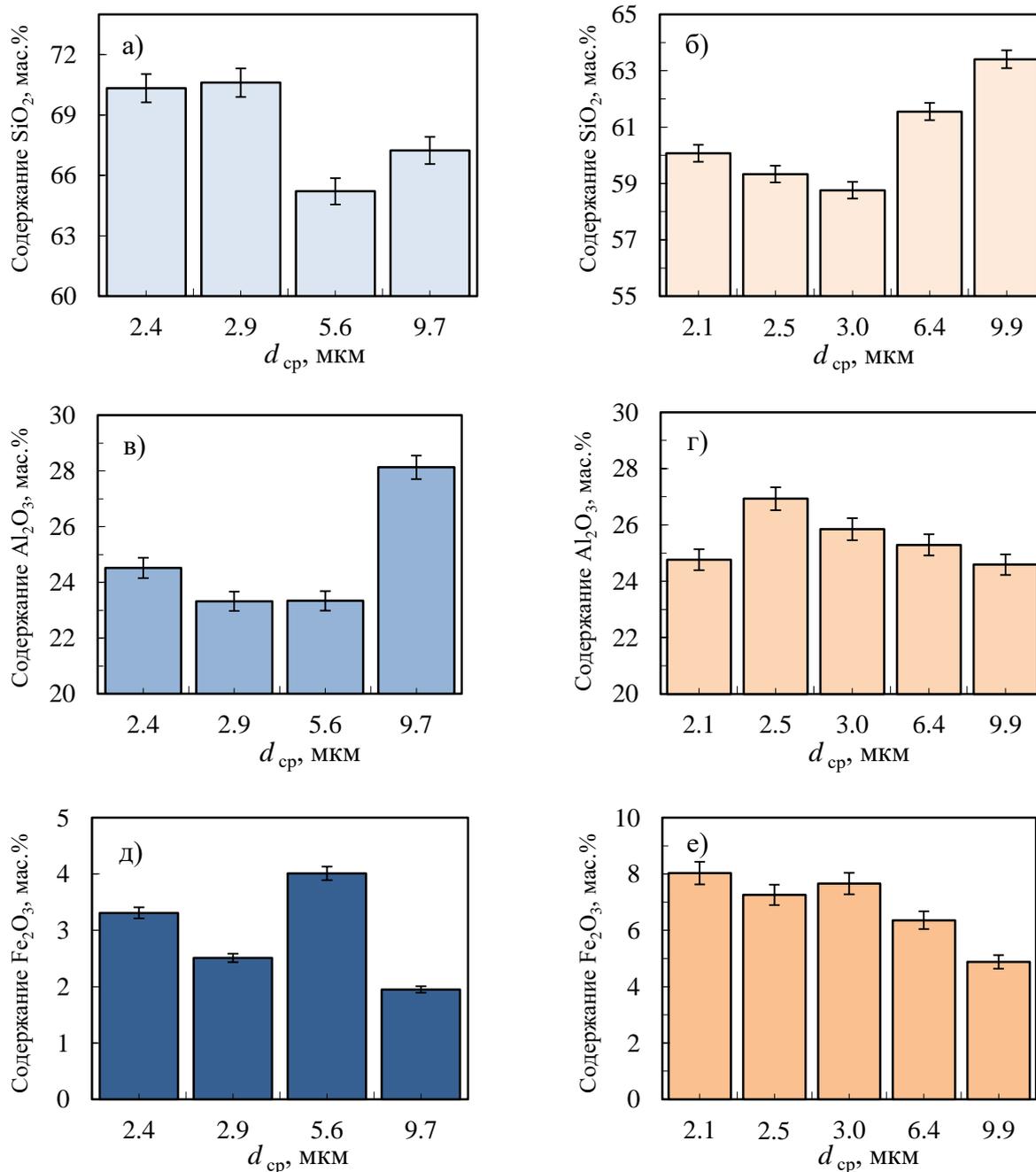
**Таблица 3.5** – Фазовый состав (мас. %) узких фракций дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы от сжигания бурого угля

Наименование образца	Стеклофаза	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{O}_5$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{MgO}$	Кварц	Fe-шпинель
К-1	41,3	14,5	8,7	14,2	0,9	1,6	8,6	7,0	1,5	1,7
К-2	40,7	12,9	10,2	11,2	0,7	2,0	11,5	6,8	2,0	2,0
К-3	47,5	11,0	9,6	7,6	0,8	2,2	10,4	6,2	2,5	2,2
К-4	50,3	13,8	7,9	3,3	0,4	5,1	6,0	5,6	4,9	2,7
К-10	50,5	13,9	10,7	1,1	0,2	7,1	2,4	4,8	7,1	2,2

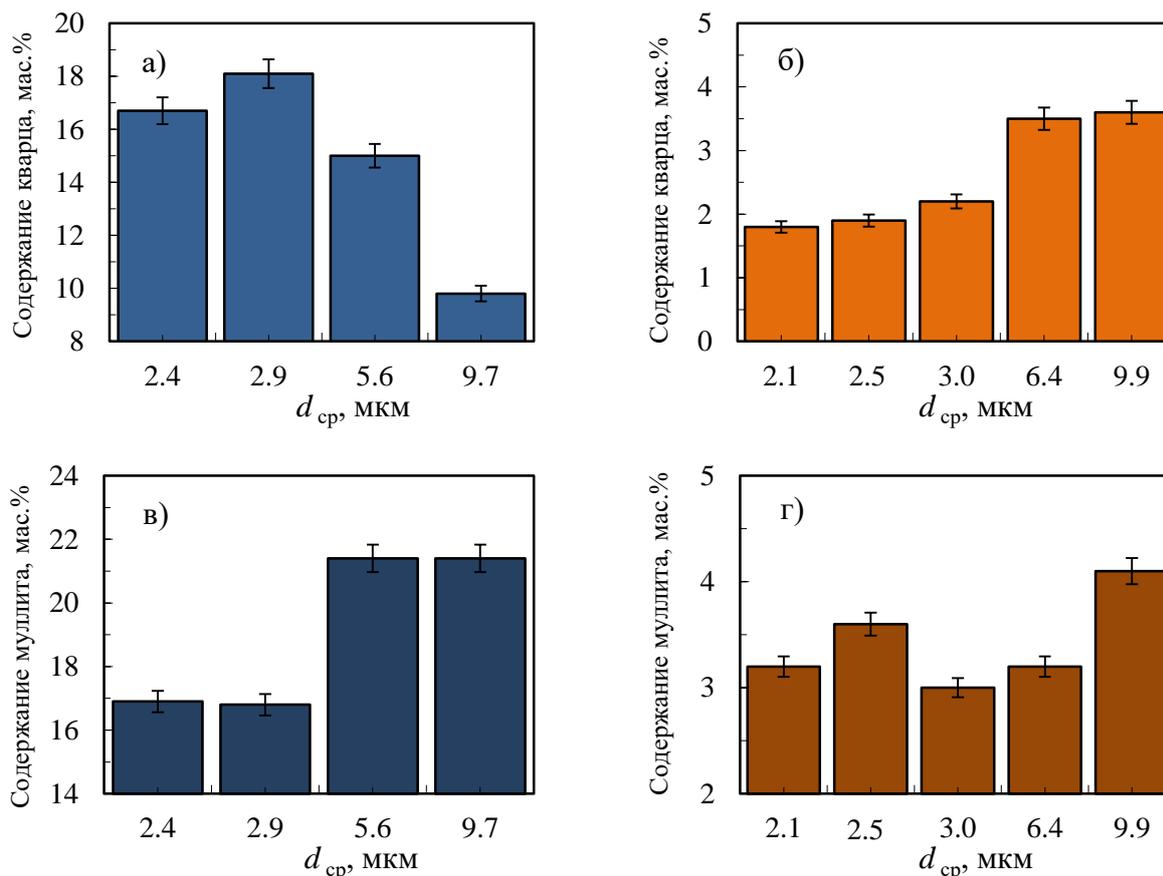
Среди основных кристаллических фаз фракций с базовым составом  $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$  (таблица 3.4) определены муллит и кварц, доля которых больше в микросферах серии Р – 17-21 и 10-18 мас. % соответственно. По сравнению с ними во фракциях серии М содержание этих фаз составляет 2-4 мас. %. Идентифицированная фаза муллита является продуктом термохимического превращения алюмосиликатных минералов [27, 169]. Теоретически возможный выход муллита при обжиге в одних и тех же условиях больше у каолиновых глин (64%) [140], характерных для экибастузского угля [30, 33], чем у гидрослюдистых минералов типа иллита (35-46%) или монтмориллонита (15-31%) [27], в большей степени содержащихся в кузнецком угле [30, 35]. Фаза кварца представляет собой термостабильный минерал исходного угля, который в условиях промышленного сжигания не подвергается плавлению, а лишь частично растворяется в расплавленной алюмосиликатной стеклофазе [27, 168].

Основными кристаллическими фазами высококальциевых фракций серии К (таблица 3.5) являются Са-содержащие соединения, представляющие собой продукты превращения органоминеральных соединений бурого угля – комплексных Са,Fe,Mg-гуматов [30]. Это трехкальциевый алюминат  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , алюмозамещенный феррит кальция  $\text{Ca}_2\text{Al,FeO}_5$ , сульфат, карбонат, гидроксид и кальция, что в сумме составляют около половины всего состава – 35-49 мас. %. Содержание других кристаллических фаз составляет: оксид магния – 5-7 мас. %, кварц – 2-7 мас. %, железосодержащая шпинель – 2-3 мас. %.

Установлены общие зависимости химического (рисунок 3.4, рисунок 3.6) и фазового (рисунок 3.5, рисунок 3.7) состава узких фракций дисперсных микросфер от размера частиц. Так, для фракций состава  $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$  наблюдаются следующие тенденции: для серии Р с ростом  $d_{\text{cp}}$  уменьшается содержания  $\text{SiO}_2$  и фазы кварца, растет содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и фазы муллита; во фракциях серии М содержание  $\text{SiO}_2$  и фазы кварца растет,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – уменьшается (рисунок 3.4, рисунок 3.5).



**Рисунок 3.4** – Содержание отдельных компонентов химического состава во фракциях дисперсных микросфер:  
а, в, д – серия Р; б, г, е – серия М

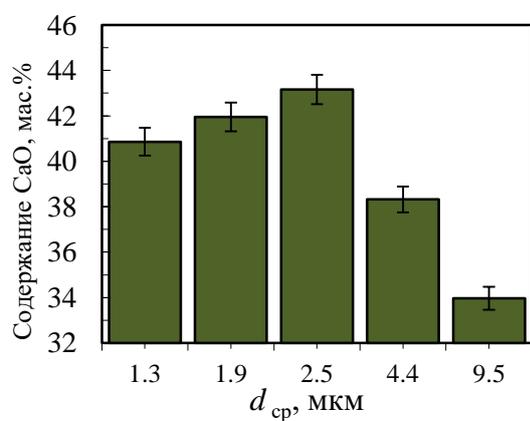
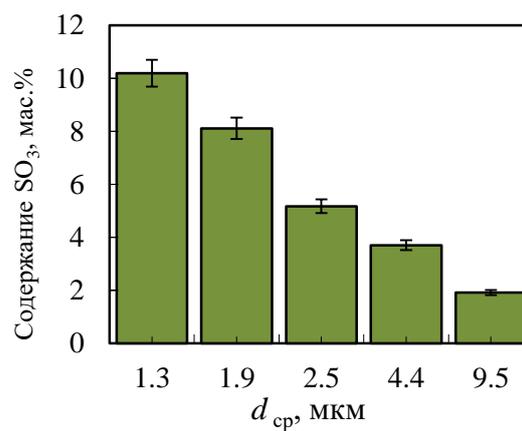
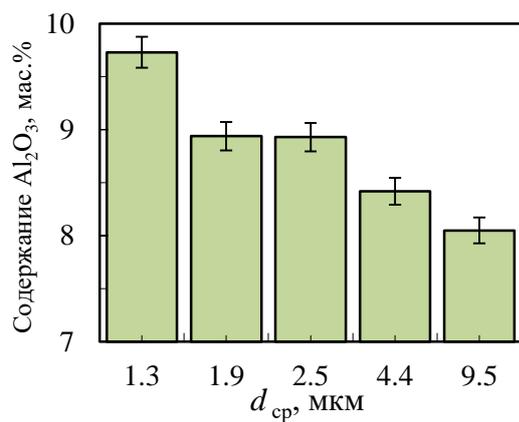
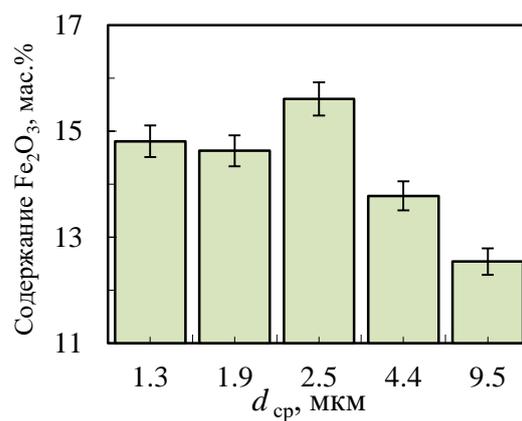
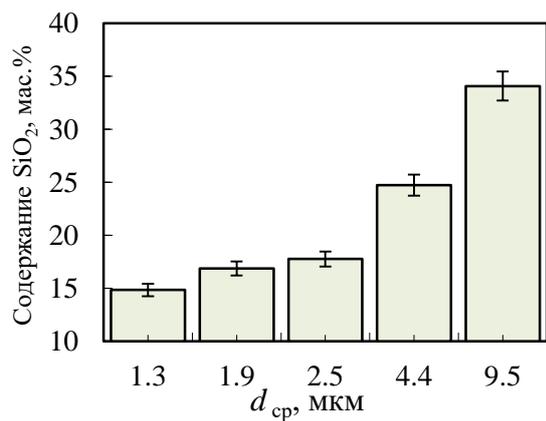


**Рисунок 3.5** – Содержание отдельных компонентов

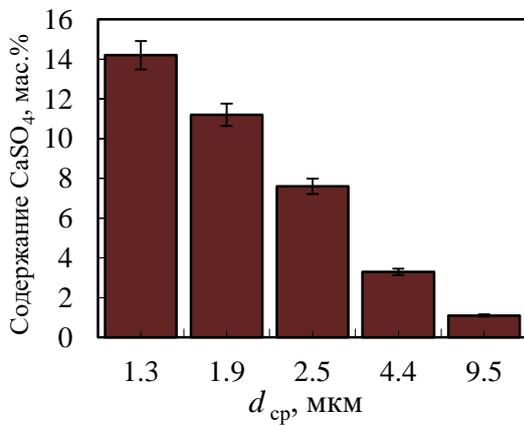
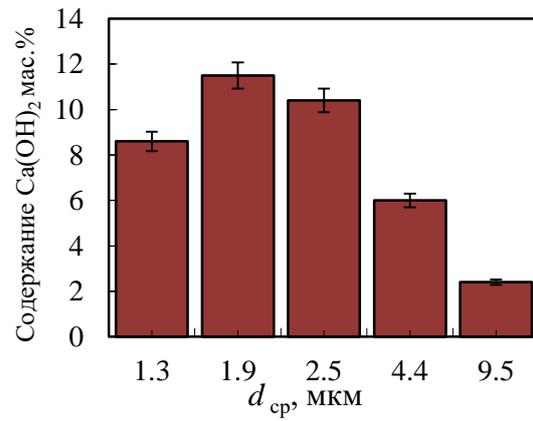
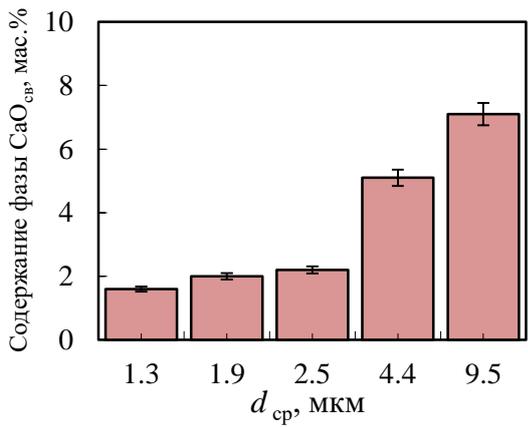
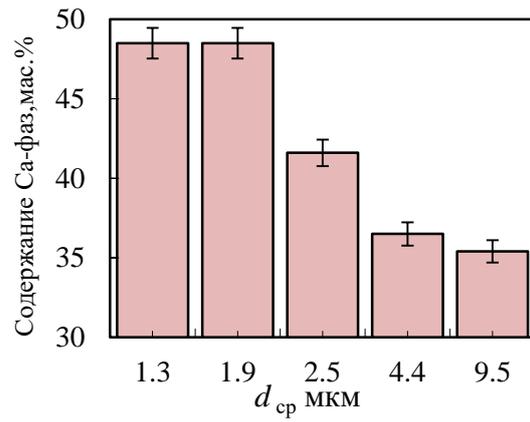
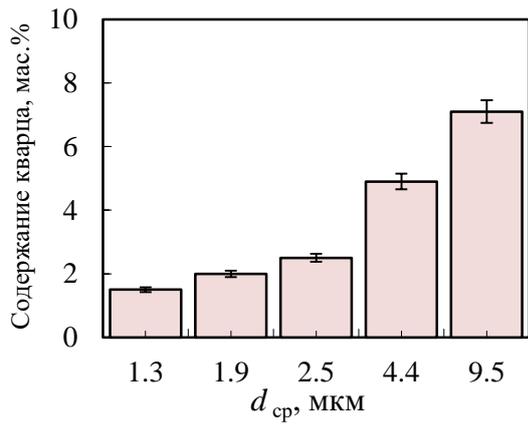
фазового состава во фракциях дисперсных микросфер:

а, в – серия Р; б, г – серия М

Для кальцийсодержащих фракций серии К с ростом размера фракций наблюдается характерный рост содержания  $\text{SiO}_2$ , уменьшение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SO}_3$ ; для  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в мелких фракциях с  $d_{cp}$  – 1-3 мкм наблюдается увеличение содержания, а затем с ростом размера фракции – резкое уменьшение (рисунок 3.6). В фазовом составе с ростом  $d_{cp}$  наблюдается увеличение содержания фазы кварца. В зависимости от размера по разному ведут себя Са-содержащие фазы: при переходе от фракции с  $d_{cp} = 1$  мкм к фракции с  $d_{cp} = 2$  мкм содержание гидроксиды кальция увеличивается, затем с ростом размера до  $d_{cp} = 10$  мкм – резко падает; во всем диапазоне размеров фракций содержание сульфата кальция снижается, а свободного оксида кальция заметно растет, при этом суммарная доля Са-содержащих фаз существенно уменьшается (рисунок 3.7).



**Рисунок 3.6 – Содержание отдельных компонентов химического состава во фракциях дисперсных микросфер серии К**



**Рисунок 3.7** – Содержание отдельных компонентов фазового состава во фракциях дисперсных микросфер серии К

### 3.2.3 Состав стеклофазы узких фракций дисперсных микросфер

По совокупности данных химического анализа и количественного рентгенофазового анализа был проведен расчет состава стеклофазы узких фракций дисперсных микросфер. Наблюдается различия между содержанием отдельных компонентов в общем химическом составе фракций (таблица 3.2, таблица 3.3) и в стеклофазе (таблица 3.6). Так, в стеклофазе фракций серии Р обращает на себя внимание заметно бóльшее количество  $\text{SiO}_2$  и мéньшее  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , остальные компоненты содержатся чуть в большем количестве, чем в общем составе фракций. Такие различия между общим составом фракций и стеклофазой практически не заметны для микросфер серии М.

Для кальцийсодержащей стеклофазы узких фракций дисперсных микросфер серии К (таблица 3.6) по сравнению с общим химическим составом фракций (таблица 3.3) характерно повышенное  $\text{SiO}_2$  – в бóльшей степени, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$ .

Важной характеристикой состава стеклофазы узких фракций дисперсных микросфер является отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , которое представляет собой значение силикатного модуля. Для алюмосиликатных стекол этот показатель позволяет прогнозировать направление и степень кристаллизации фаз в процессе последующей термообработки [170]. Известно [171], что в алюмосиликатных шихтах с увеличением силикатного модуля проявляется тенденция к повышению оптимальной температуры спекания. Наряду с этим, силикатный модуль является критерием применимости микросфер в качестве функциональных материалов в определенных областях, например в качестве матриц для долговременного захоронения радионуклидов в виде минералоподобных керамик [172]. Кроме того, значение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  выступает в роли своеобразного геохимического индикатора, показывая, что за состав расплава, из которого образовались микросферы, отвечают определенные алюмосиликатные минералы углей – глины, гидрослюды, полевые шпаты [18, 27, 30], которые плавятся с образованием стеклофазы.

**Таблица 3.6** – Состав стеклофазы (мас. %) узких фракций дисперсных микросфер

Наименование образца	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Серия Р										
НР-2	74,23	18,05	4,84	1,30	0,37	0,51	0,71	0,00	0,00	4,11
НР-3	74,05	16,79	3,48	2,34	2,02	0,51	0,71	0,00	0,10	4,41
НР-6	69,77	12,05	6,26	5,57	4,62	0,63	0,99	0,00	0,12	5,79
НР-10	74,91	18,31	2,86	2,10	0,49	0,58	0,69	0,00	0,06	4,09
Серия М										
НМ-2	61,15	23,69	7,47	3,56	1,12	0,80	2,10	0,00	0,12	2,58
НМ-2,5	60,59	25,95	6,45	3,23	0,94	0,74	1,98	0,00	0,12	2,34
НМ-3	59,91	25,38	6,56	4,78	1,43	0,72	1,14	0,00	0,07	2,36
НМ-6	61,86	24,84	6,10	3,24	1,29	0,73	1,85	0,00	0,09	2,49
НМ-10	64,16	23,56	4,66	3,12	1,68	0,77	1,97	0,00	0,08	2,72
Серия К										
К-1	32,88	15,51	9,70	33,30	3,16	0,84	0,47	0,84	3,29	2,12
К-2	36,64	12,05	10,90	32,00	3,82	0,79	0,37	0,66	2,78	3,04
К-3	33,67	10,99	13,14	36,33	4,08	0,68	0,48	0,25	0,38	3,06
К-4	39,78	10,74	4,62	31,06	8,14	1,46	0,43	0,43	3,35	3,70
К-10	57,32	7,80	2,09	21,18	7,09	0,83	0,73	0,36	2,61	7,35

Для характерных глинистых минералов угля значения силикатного модуля составляет: каолинит –  $SiO_2/Al_2O_3 = 1,18$  и монтмориллонит –  $SiO_2/Al_2O_3 = 2,82$ ; для гидрослюд: иллит –  $SiO_2/Al_2O_3 = 1,39$  и хлорит  $SiO_2/Al_2O_3 = 1,76$ ; для полевых шпатов: альбит –  $SiO_2/Al_2O_3 = 3,53$ , анортит –  $SiO_2/Al_2O_3 = 1,18$  и ортоклаз –  $SiO_2/Al_2O_3 = 3,53$ . Термохимические превращения этих минералов с включениями дополнительного количества кварца приводят к формированию микросфер различного размера и состава.

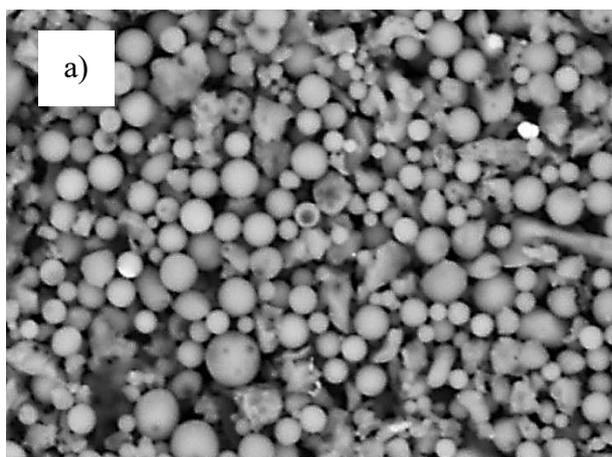
Так, значение отношения  $SiO_2/Al_2O_3$  изменяется от 4,09 до 5,79 для стеклофазы узких фракций микросфер серии Р; от 2,34 до 2,72 – серии М; от 2,12 до 3,70 – серии К, в которой для самой крупной фракции с  $d_{cp} = 10$  мкм это

значение равно 7,35 (таблица 3.6). Характерные диапазоны значений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , отличающиеся для узких фракций микросфер, полученных от сжигания разных типов углей, свидетельствуют об участии различных минеральных форм в образовании глобул.

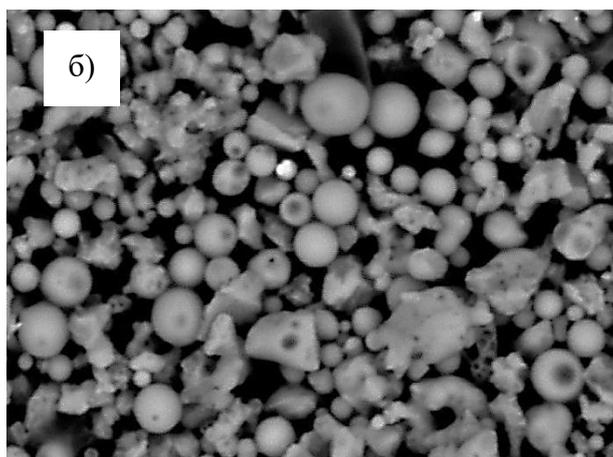
### 3.2.4 Морфология дисперсных микросфер

На СЭМ изображениях выделенных узких фракций (рисунок 3.8, рисунок 3.9, рисунок 3.10) видно, что они представлены абсолютным большинством частиц сферической формы и однородны по размеру по сравнению с исходной золой. Морфология глобул весьма разнообразна: это гладкие оплавленные сферы с непористой поверхностью, микросферы с пористой оболочкой, шероховатые глобулы с мелкими кристаллитами, частицы с внутренними полостями (одной или несколькими) сетчатой структуры; встречаются единичные неоплавленные частицы, фрагментарные непористые или пористые осколки.

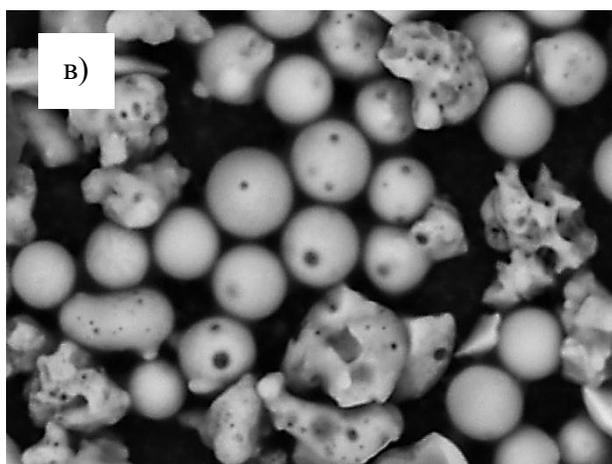
Изменение морфологии глобул наблюдается внутри фракций в зависимости от их размера. Так, для фракций серии Р с ростом  $d_{\text{ср}}$  количество микросфер с пористой оболочкой монотонно увеличивается и составляет в самой крупной уже более половины, дополнительно появляются частицы сетчатой структуры; осколки, представляющие собой фрагменты разрушенных крупных частиц, которые практически не подверглись плавлению, либо незначительно оплавлены, содержатся во всех фракциях. Дисперсные фракции серии М представлены хорошо оплавленными сферическими частицами: мелкие – с гладкой непористой оболочкой, с увеличением размера глобул появляются единичные поры; количество сфер с пористой оболочкой в самой крупной фракции около 15%; осколки практически отсутствуют. Во фракциях серии К с увеличением размера заметно увеличивается количество микросфер с рельефной поверхностью.



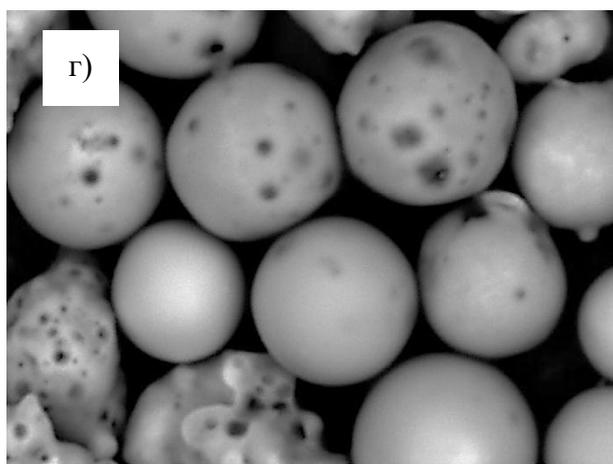
TM3000\_3957 x5.0k 20 um



TM3000\_5231 x5.0k 20 um



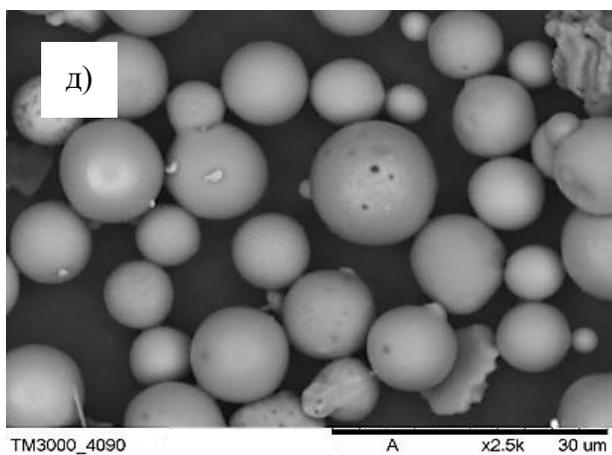
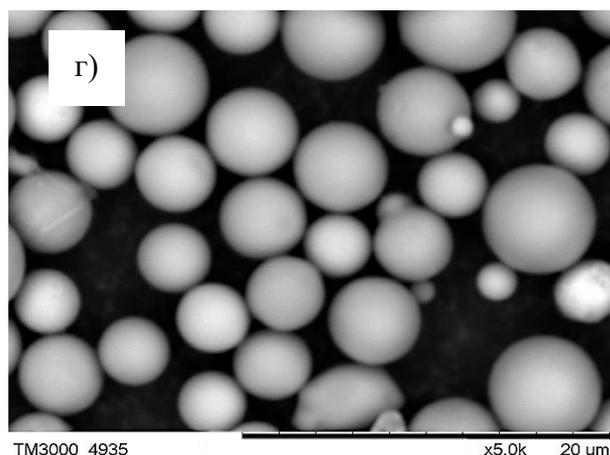
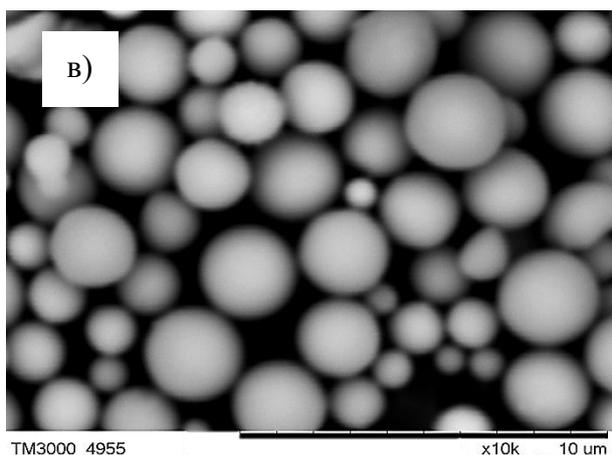
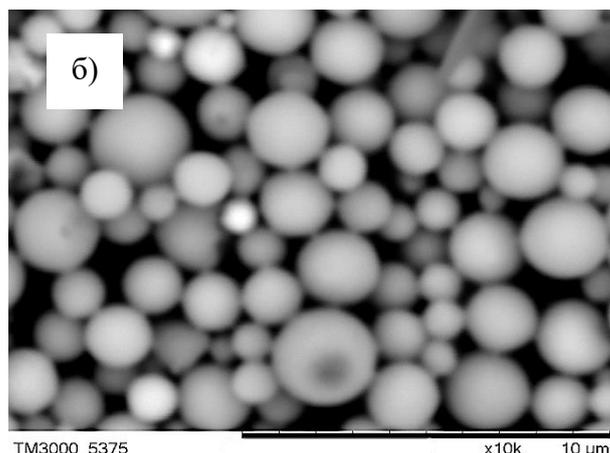
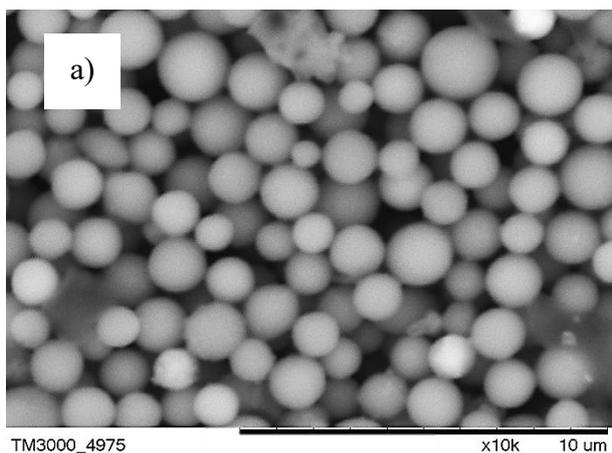
TM3000\_6164 x5.0k 20 um



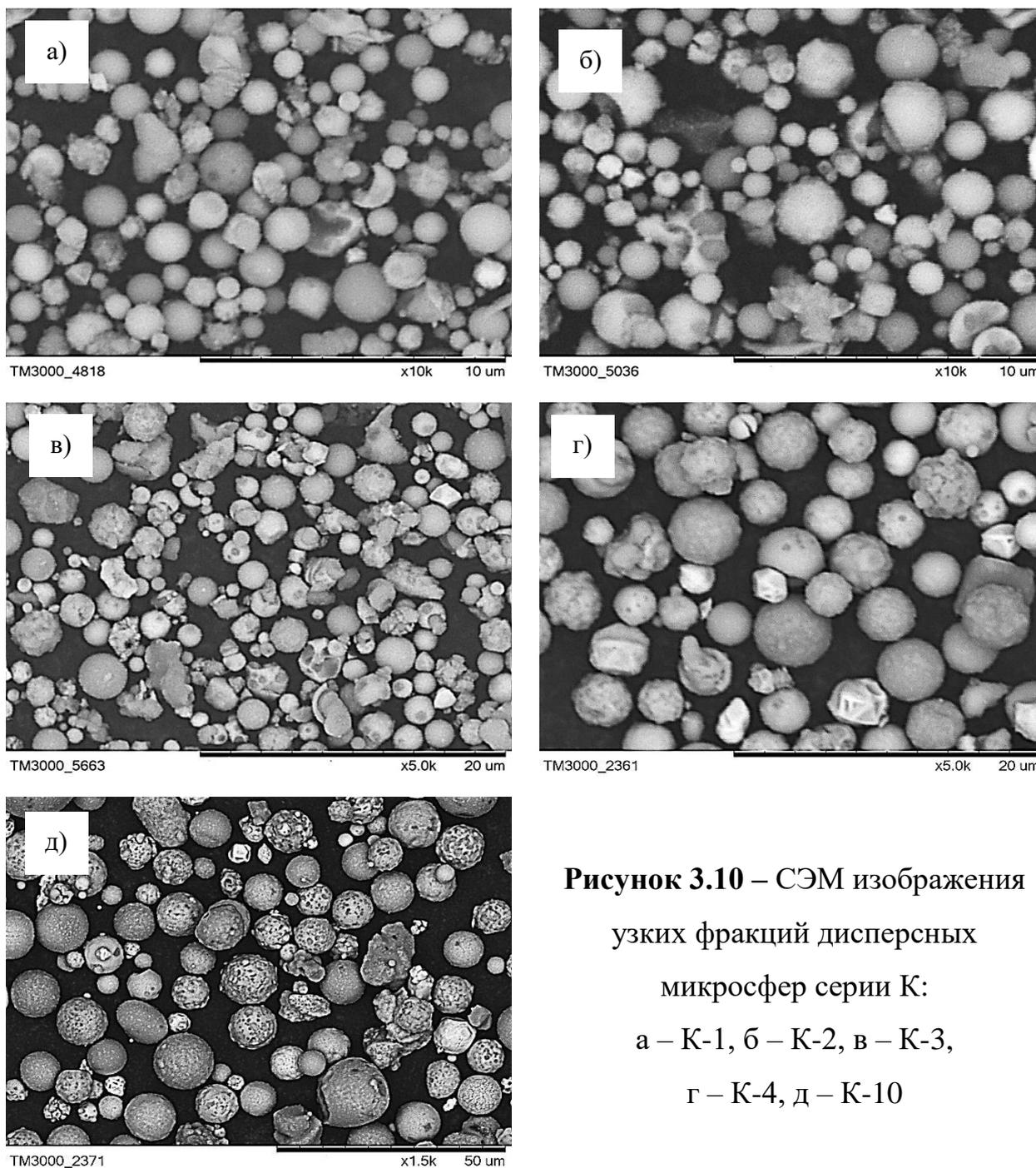
TM3000\_4780 x5.0k 20 um

**Рисунок 3.8** – СЭМ изображения узких фракций дисперсных микросфер серии Р:

а – НР-2, б – НР-3, в – НР-6, г – НР-10



**Рисунок 3.9** – СЭМ изображения узких фракций дисперсных микросфер серии М:  
а – НМ-2; б – НМ-2,5; в – НМ-3; г – НМ-6;  
д – НМ-10



**Рисунок 3.10 – СЭМ изображения узких фракций дисперсных микросфер серии К:**  
 а – К-1, б – К-2, в – К-3,  
 г – К-4, д – К-10

### **3.2.5 СЭМ-ЭДС исследование составов индивидуальных микросфер**

Для определения минеральных прекурсоров, ответственных за образование экологически опасных зольных частиц  $PM_{2.5}$ , методом СЭМ-ЭДС выполнено систематическое исследование брутто-составов индивидуальных микросфер [161, 173-175].

Известно несколько подходов к изучению минерального вещества в углях и твердых продуктах его термического превращения:

- (1) рентгенофазовый анализ минеральной составляющей угля, полученной при низкотемпературном озолении (120–200°C) [176, 177];
- (2) литохимические методы расчета минералогического состава по данным валового химического анализа зольной части угля и усредненным формулам нормативных минералов [178, 179];
- (3) автоматизированный полуколичественный СЭМ-ЭДС микроанализ, позволяющий дополнительно получить информацию об ассоциации минерального вещества в частицах угля, промежуточных продуктах термического превращения и летучих золах [89, 180].

Основными преимуществами СЭМ-ЭДС метода является возможность получения широкого набора данных, характеризующих размер, морфологию, форму нахождения минералов угля (внутренние и внешние минералы), минералогический состав, характер однородности распределения химических элементов [89], позволяющих оценить степень ассоциаций минерал–минерал [46] и минерал–мацерал [181], локализованных как внутри углеродистой матрицы, так и вне ее.

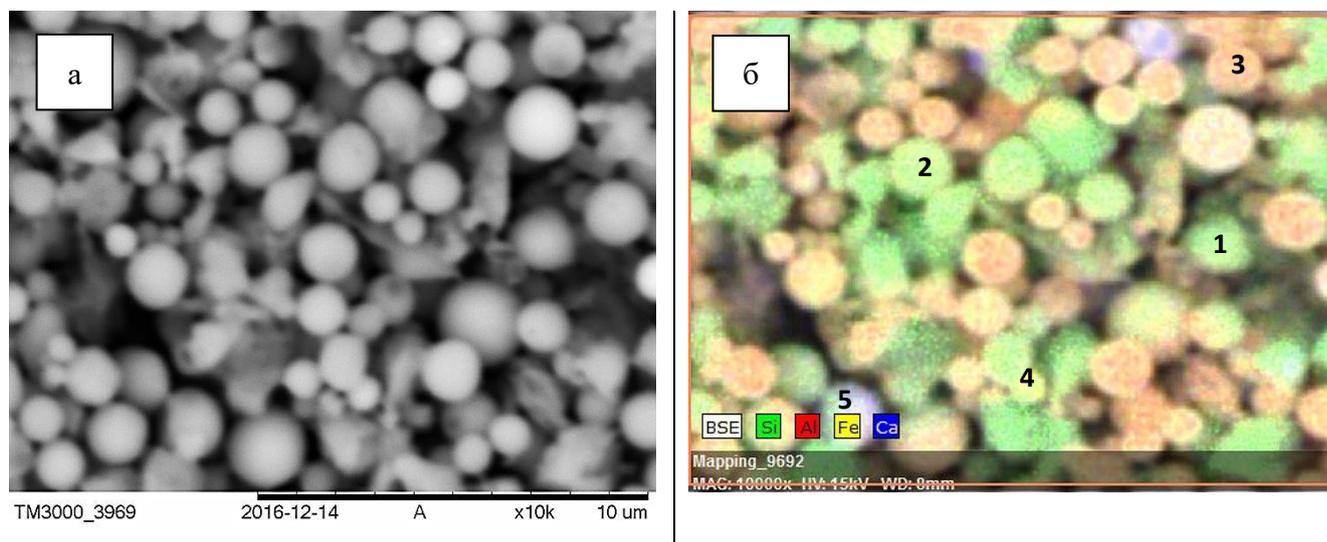
Систематические исследования составов индивидуальных микросфер и сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов позволяют определить природу минеральных прекурсоров, термохимические превращения которых приводят к образованию зольных частиц. Такой подход был успешно применен в отношении ценосфер [66] и ферросфер [182-184] различных морфологических типов, индивидуальных микросфер, локализованных в углеродных частицах различной морфологии [185].

СЭМ-ЭДС-исследования химического состава индивидуальных зольных частиц – продуктов термохимического превращения минеральных компонентов угля было проведено с использованием самых мелких узких фракций дисперсных микросфер НР-2, НМ-2 и К-1, выделенных из летучих зол от сжигания разных типов энергетических углей. Малый размер частиц в узком интервале значений

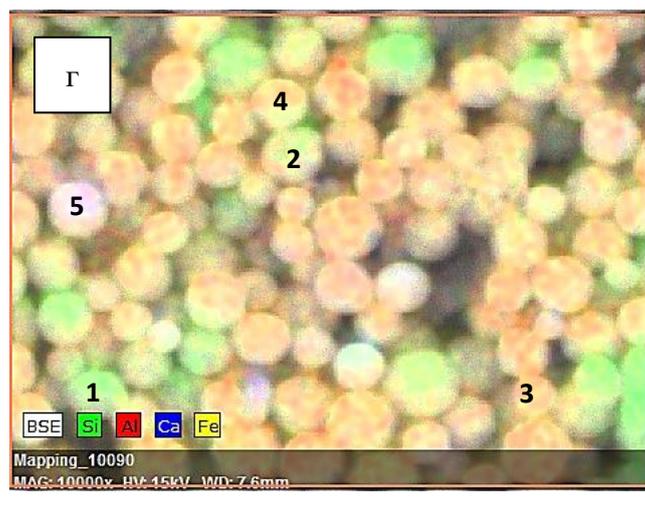
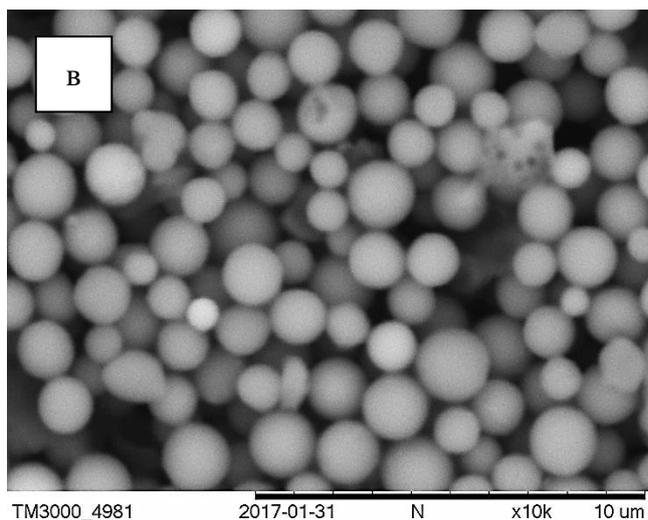
позволяет рассчитывать на максимальную однородность и приближенность к составу внутренних минералов угля «*fine included mineral particles*», подвергнутых в условиях промышленного сжигания термохимическим преобразованиям. Были проанализированы глобулы размером от 1 до 2 мкм, принадлежащие к классу частиц-аэрозолей PM<sub>2.5</sub>, представляющих особый риск для здоровья человека [86, 87]. Также такой интервал размеров соответствует максимуму распределения PM<sub>10</sub> зольных частиц от сжигания разных типов углей, который в литературе определяется термином «*fine-fragmentation mode*» [186, 187].

СЭМ изображения исследованных фракций в режиме элементного картирования с указанием составов отдельных микросфер приведено на рисунке 3.11.

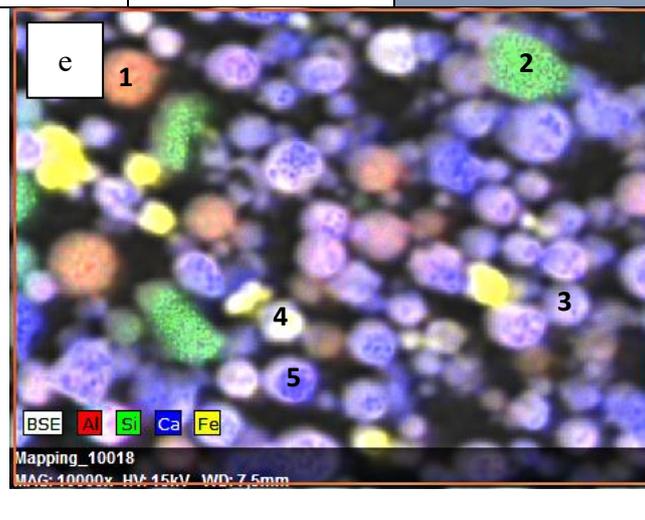
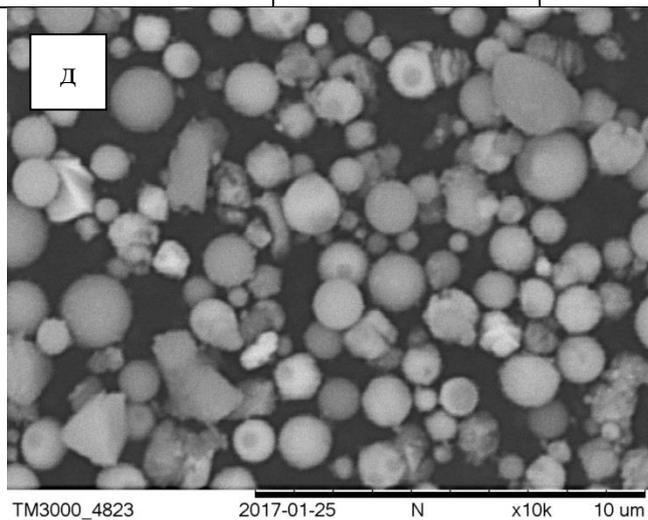
В зависимости от содержания основных макрокомпонентов выделены отдельные группы микросфер, отвечающих определенным критериям состава. Минимальные и максимальные содержания оксидов в составе микросфер различных групп для исследуемых фракций рассмотрены ниже.



№	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO
1	81,62	13,59	2,26	0,57
2	77,16	16,31	2,90	0,27
3	60,42	34,13	2,16	0,66
4	63,09	16,99	17,50	0,23
5	70,32	20,51	1,83	4,77



№	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO
1	72,37	18,73	2,48	1,75
2	57,55	27,35	6,28	2,48
3	52,89	33,42	5,86	2,16
4	54,11	28,69	9,21	2,38
5	43,55	24,31	6,92	18,60



№	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
1	41,23	33,65	3,39	7,97	3,07	2,22
2	78,85	2,35	2,16	9,55	4,32	3,44
3	6,93	8,40	16,50	39,68	11,76	6,93
4	7,58	4,00	32,59	31,66	13,18	9,78
5	7,76	9,65	7,99	56,99	8,97	6,14

**Рисунок 3.11** – СЭМ изображения фракций дисперсных микросфер в режиме элементного картирования с указанием составов отдельных глобул:

а, б – НР-2; в, г – НМ-2; д, е – К-1

Основными компонентами индивидуальных микрофер узкой фракции НР-2 являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ , при этом в подавляющем числе исследованных глобул сумма  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превышает 90 мас. %. Это позволяет выделить несколько групп микрофер, отличающихся интервалом изменения содержаний  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  и примесных оксидов (таблица 3.7).

**Таблица 3.7** – Минимальное и максимальное содержание оксидов (мас. %) в дисперсных микроферах узкой фракции НР-2 (анализ 282 микрофер  $d = 1-2$  мкм)

Группа	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ мас. %; 56 микрофер									
min	56,54	10,75	0,17	<0,01	<0,01	<0,01	0,26	<0,01	<0,01	1,47
max	86,70	38,53	2,74	0,84	1,15	1,57	1,60	0,94	0,34	8,07
2	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 90 - 95$ , $\text{FeO} < 4$ мас. %; 137 микрофер									
min	57,07	13,21	1,08	<0,01	<0,01	<0,01	0,25	<0,01	<0,01	1,57
max	80,98	36,25	3,95	1,70	1,52	2,20	2,03	1,91	0,59	6,13
3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 90 - 95$ , $\text{FeO} > 4$ мас. %; 59 микрофер									
min	54,10	19,89	4,01	<0,01	0,03	0,28	0,33	0,11	<0,01	1,50
max	71,62	35,99	6,28	1,69	1,34	2,16	1,87	2,25	0,80	3,58
4	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 90$ мас. %; 22 микроферы									
min	54,19	25,87	2,76	0,14	0,35	0,21	0,32	<0,01	<0,01	1,63
max	61,91	33,32	8,60	2,30	1,26	1,90	1,28	4,40	0,67	2,38
5	Глобулы с повышенным содержанием компонентов; 8 микрофер									
min	50,90	15,28	3,22	0,19	0,71	0,43	0,26	0,43	<0,01	1,73
max	65,87	31,62	4,95	10,99	3,56	1,57	0,93	12,59	0,27	4,31

Так, составы индивидуальных микрофер фракции НР-2 принадлежат к следующим группам:

- *Группа 1* – включает 20% микросфер, концентрации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяются в интервале 57-87 и 11-39 мас.% соответственно, сумма  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превышает 95 мас. %, а  $\text{FeO}$  составляет не более 3 мас. %, количество примесных оксидов минимально.
- *Группа 2* – включает основное (50%) количество исследованных глобул, интервал изменения концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 57-81 и 13-36 мас. % соответственно,  $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 90-95$  мас. %, концентрация  $\text{FeO}$  увеличивается до 4 мас. %.
- *Группа 3* – 21% глобул, интервал изменения концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  заметно сужается, составляя 54-72 и 20-36 мас. % соответственно,  $\text{FeO}$  возрастает до 6 мас. %.
- *Группа 4* – 8% глобул, интервал изменения концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышает 54-62 и 26-33 мас.% соответственно,  $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) < 90$  мас. %,  $\text{FeO}$  возрастает до 9 мас. %.

Содержание  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaO}$  при последовательном переходе от микросфер *Группы 1* к *Группе 4* постепенно увеличивается (таблица 3.7). Единичные глобулы (около 3%) характеризуются высоким содержанием  $\text{TiO}_2$  – до 13 мас.%,  $\text{CaO}$  – до 11 мас.%,  $\text{MgO}$  – до 4 мас. %.

Основными компонентами индивидуальных микросфер узкой фракции НМ-2 являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , сумма которых превышает 90 мас. % для всех глобул. В зависимости от содержания этих оксидов в брутто-составах исследованных частиц выделено несколько групп микросфер согласно следующим критериям (таблица 3.8):

- *Группа 1* – включает 17% микросфер, для которых сумма  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превышает 85 мас. %, содержание  $\text{FeO}$  составляет не более 5 мас.%,  $\text{CaO} + \text{MgO} \leq 5$  мас. %
- *Группа 2* – включает 20% исследованных глобул,  $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) > 85$  мас. %, концентрация  $\text{FeO}$  увеличивается до 7 мас.%,  $\text{CaO} + \text{MgO} \leq 4$  мас. %

**Таблица 3.8** – Минимальное и максимальное содержание оксидов (мас. %) в дисперсных микроферах узкой фракции НМ-2 (анализ 113 микрофер  $d = 1-2$  мкм)

Группа	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 85, FeO < 5, CaO + MgO ≤ 5 мас.%; 19 микрофер									
min	52,80	15,95	2,24	1,10	0,69	<0,01	1,53	<0,01	<0,01	1,46
max	75,02	36,75	4,98	4,29	2,16	2,35	3,21	1,46	0,71	4,70
2	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 85, 5 < FeO ≤ 7, CaO + MgO ≤ 4 мас.%; 23 микроферы									
min	51,40	15,12	5,06	0,76	0,64	0,59	1,61	<0,01	<0,01	1,51
max	72,16	33,98	7,11	3,20	2,70	2,14	3,46	2,39	0,79	4,77
3	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 80–85, CaO + MgO + FeO = 9–12 мас.%; 34 микроферы									
min	48,54	18,01	5,40	1,28	0,84	0,34	1,11	<0,01	<0,01	1,47
max	64,45	33,79	8,82	3,80	4,61	2,39	3,00	4,75	1,74	3,58
4.1	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 80–85, CaO + MgO + FeO = 12–16 мас. %; 5 микрофер									
min	49,93	28,88	9,04	0,58	0,87	1,08	2,03	0,50	<0,01	1,62
max	53,34	30,90	11,53	3,18	1,91	1,42	2,62	1,78	1,14	1,85
4.2	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 80–85, CaO + MgO + FeO = 12–16 мас. %; 17 микрофер									
min	49,96	18,20	3,66	4,00	<0,01	0,01	0,73	<0,01	<0,01	1,55
max	65,23	32,45	8,81	9,12	3,36	2,23	2,58	2,29	0,80	3,48
5	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 80 мас. %; 15 микрофер									
min	33,09	19,99	4,43	1,11	0,07	0,10	0,48	<0,01	<0,01	1,53
max	55,01	31,40	38,31	21,10	11,18	2,08	1,98	16,51	0,65	2,53

- *Группа 3* – 30% частиц, сумма SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается от 85 до 80 мас. %; увеличивается содержание CaO и MgO, что в сумме с FeO достигает 9–12 мас. %;
- *Группа 4* – 20% микрофер,  $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 80\text{--}85$  мас. %,  $\Sigma(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}) = 12\text{--}16$  мас. %, при этом часть глобул с заметно повышенным содержанием FeO от 9 до 12 мас. % (подгруппа 4.1), другая часть – содержание CaO от 4 до 9 мас. %.

- *Группа 5* – 13% глобул с экстремально высоким содержанием отдельных компонентов состава, в отличие от фракции НР-2, включающей единичные микросферы подобного состава (таблица 3.7).

Макрокомпонентами брутто-составов индивидуальных микросфер узкой фракции К-1 являются CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и MgO, сумма которых для всех глобул составляет от 75 до 95 мас. %. В широком интервале значений изменяется содержание серы: SO<sub>3</sub> – 2-23 мас. %. Сумма щелочных оксидов Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O составляет менее 2,0 мас. % для большинства микросфер – это около 80% глобул, от 2 до 5 мас. % – для 16% микросфер, от 5,5 до 12,5 мас. % – в оставшихся единичных глобулах. Также для большинства микросфер характерно наличие бария: в 1/5 из них – менее 0,01, еще 72% глобул содержат BaO на уровне от 0,01 до 2,0, в отдельных микросферах – до 6,3 мас. %. Титан, фосфор, марганец содержатся на уровне примесей, достигая в единичных микросферах следующих значений: TiO<sub>2</sub> – до 2,5; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – до 1,5; MnO – до 1,4 мас. %.

Индивидуальные микросферы фракции К-1 по своему химическому составу принадлежат к следующим группам (таблица 3.9):

- *Группа 1* – это микросферы, для которых содержание CaO составляет больше 40 мас. %, SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 35 мас. %; таким критериям состава удовлетворяет 36% исследуемых частиц.
- *Группа 2* – включает микросферы, для которых по сравнению с *Group 1* наблюдается несколько меньшее содержание CaO – от 30 до 40 мас. %, но большее содержание MgO – до 21 мас. %, FeO – до 27 мас. %, также повышается содержание кремния и алюминия – сумма оксидов этих элементов увеличивается до 40 мас. %; к этой группе принадлежит 35% микросфер.
- *Группа 3* – представлена микросферами с повышенным содержанием SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: сумма этих оксидов в составе глобул существенно увеличивается от 40 до 75 мас. %, содержание других основных компонентов существенно ниже, чем для микросфер *Group 1* и *Group 2*: CaO ≤ 30, FeO < 10, MgO ≤ 10, SO<sub>3</sub> ≤ 10 мас. %, содержание Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O заметно повышается, достигая 11 и 4 мас. % соответственно; такой состав характерен для 25% микросфер.

- *Группа 4* – содержит микроферы с высоким содержанием FeO от 30 до 60 мас. %; эта самая малочисленная группа включает 4% исследуемых частиц.

**Таблица 3.9** – Минимальное и максимальное содержание оксидов (мас. %) в дисперсных микроферах узкой фракции К-1 (анализ 178 микрофер  $d = 1-2$  мкм)

Группа	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	CaO > 40, SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤ 35 мас. %; 64 микроферы									
min	40,01	4,68	2,54	4,70	3,76	3,80	<0,01	<0,01	<0,01	0,42
max	56,99	29,29	17,98	23,17	16,11	22,58	2,72	0,46	2,52	4,01
2	30 < CaO < 40, SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤ 40 мас. %; 62 микроферы									
min	30,03	3,40	2,93	5,68	5,54	3,72	0,22	<0,01	<0,01	0,30
max	39,68	33,26	19,75	27,04	20,75	20,67	2,78	1,31	2,00	2,38
3	CaO ≤ 30, 40 ≤ SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤ 75 мас. %; 45 микрофер									
min	7,97	23,34	2,99	2,99	2,37	2,21	0,61	<0,01	<0,01	1,01
max	30,37	54,72	33,65	8,87	10,09	10,09	11,00	4,18	0,87	15,54
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 30 мас. %; 7 микрофер									
min	14,11	4,71	4,00	30,39	5,89	4,58	0,99	<0,01	0,05	0,70
max	39,34	8,39	6,74	60,19	14,26	14,67	2,15	0,20	0,71	1,89

Важная роль в формировании зольных частиц принадлежит силикатным и алюмосиликатным минералам, которые служат структурным каркасом изоморфных смесей смешанослойных пород [188]. Зависимость  $[SiO_2] = f[Al_2O_3]$  позволяет определить значение силикатного модуля  $(SiO_2/Al_2O_3)$  алюмосиликатных прекурсоров, участвующих в образовании дисперсных частиц. Составы  $[SiO_2-Al_2O_3-FeO]$  зольных микрофер размером от 1 до 2 мкм от сжигания разных типов энергетических углей, в зависимости от содержания макрокомпонентов, отнесенные к различным группам, описываются отдельными функциональными зависимостями с высокими значениями коэффициентов парной корреляции Пирсона.

Так, составы микросфер отдельных групп узкой фракции НР-2 (таблица 3.7) описываются уравнениями зависимости  $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$ , приведенными в таблице 3.10. Уравнения линейной регрессии между собой отличаются свободным членом при близких значениях углового коэффициента, что графически отображается параллельным сдвигом прямых при переходе от одной группы микросфер к другой (рисунок 3.12), свидетельствуя об изменении минеральных прекурсоров.

**Таблица 3.10** – Уравнения функциональных зависимостей  $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$  и коэффициенты корреляции для узкой фракции дисперсных микросфер НР-2

	Критерии группы	$[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$
1	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 96,02 - 1,03[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -1,00$
2	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 90-95$ мас. %, $\text{FeO} < 4$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 93,76 - 1,02[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -0,99$
3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 90-95$ мас. %, $\text{FeO} > 4$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 92,16 - 1,04[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -0,99$
4	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 90$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 85,89 - 0,91[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -0,94$

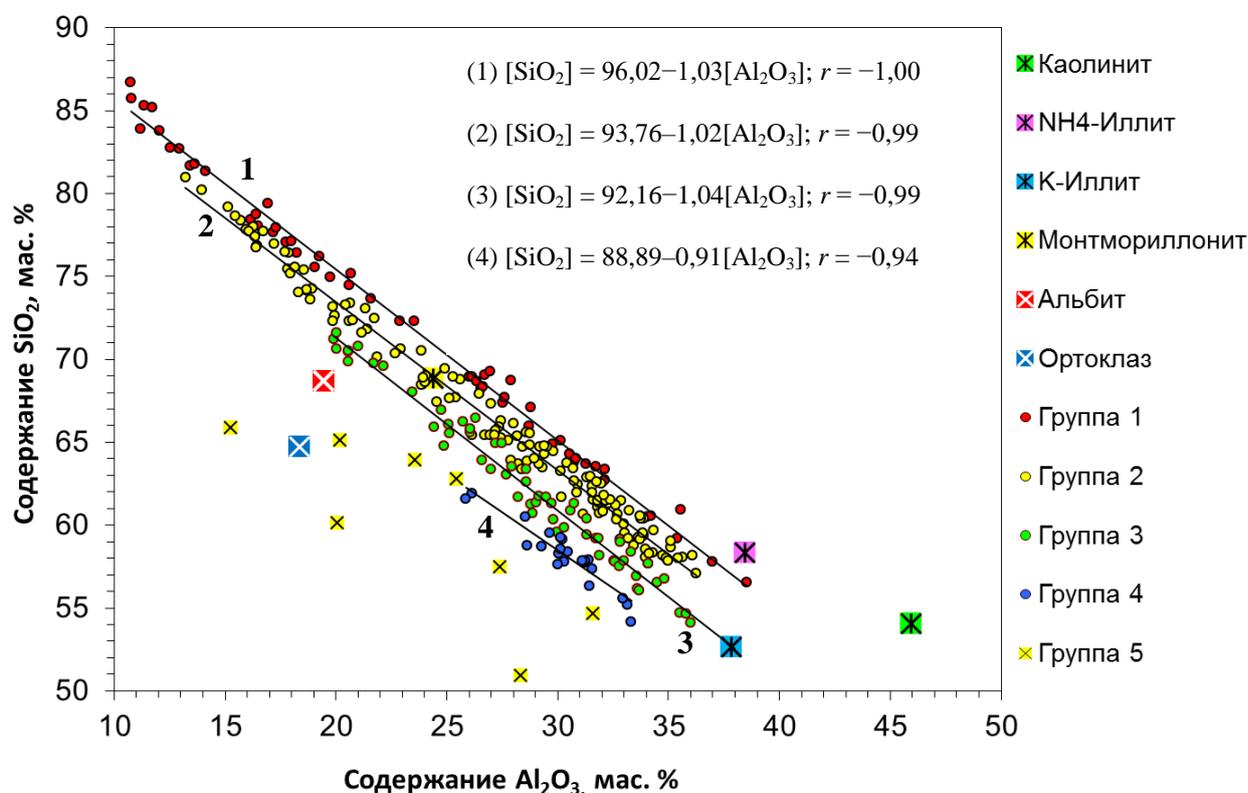
Функциональным зависимостям (таблица 3.10, рисунок 3.12) удовлетворяют алюмосиликатные составы дегидроксилированных глинистых минералов, имеющих следующие стехиометрические формулы:

- $\text{NH}_4$ -Иллит –  $(\text{NH}_{4\ 0.67}, \text{K}_{0.11})(\text{Al}_{1.90}, \text{Fe}_{0.06}, \text{Mg}_{0.04})(\text{Al}_{0.68}, \text{Si}_{3.32})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  [189];
- Монтмориллонит –  $\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  [190, 191];
- К-Иллит –  $\text{K}_{1.5}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.5}\text{Al}_{1.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  [190, 191].

В непосредственной близости от тренда зависимости (1) находятся составы  $\text{NH}_4$ -иллита и монтмориллонита, тренд (2) проходит через состав монтмориллонита, тренд (3) – К-иллита (рисунок 3.12).

Выполненное систематическое исследование составов индивидуальных микросфер дисперсной фракции НР-2 (таблица 3.7) и установленные функциональные зависимости (таблица 3.10, рисунок 3.12), позволяют заключить, что минеральными прекурсорами экологически опасных частиц-аэрозолей класса  $\text{PM}_{1-2}$ , образующихся при сжигании экибастузского гя, являются аутигенные

минералы NH<sub>4</sub>-иллит, монтмориллонит и К-иллит, претерпевающие в процессе сжигания термохимические превращения.



**Рисунок 3.12** – Зависимость содержания SiO<sub>2</sub> от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для микросфер РМ<sub>1-2</sub> узкой фракции НР-2. Составы дегидроксилированных минералов соответствуют стехиометрической формуле

Характерной особенностью глинистых минералов, благодаря их слоистой структуре, является способность к изоморфным замещениям и обмену межслоевых катионов, что приводит к разнообразию составов смешанослойных фаз, включая двух- и трехкомпонентные смеси каолинита, монтмориллонита и иллита, а также переходу одного минерала в другой. Трансформационные превращения включают переход монтмориллонита, относящегося к слоистым силикатам со структурой смектита, в К-иллит [192], каолинита – в NH<sub>4</sub>-иллит [189], К-иллита – в NH<sub>4</sub>-иллит [193]. Существует серия переходов иллитов в минералы, близкие к монтмориллонитам, а также переход от каолинитов к К-иллитам [18].

Удаленная расположенность состава каолинита (стехиометрическая формула каолинита –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [189, 191], рисунок 3.12) позволяет предположить, что этот минерал не принимает участие в образовании зольных частиц размером менее 2.5 мкм, являясь структурообразующим минеральным прекурсором крупных частиц сетчатого строения [66].

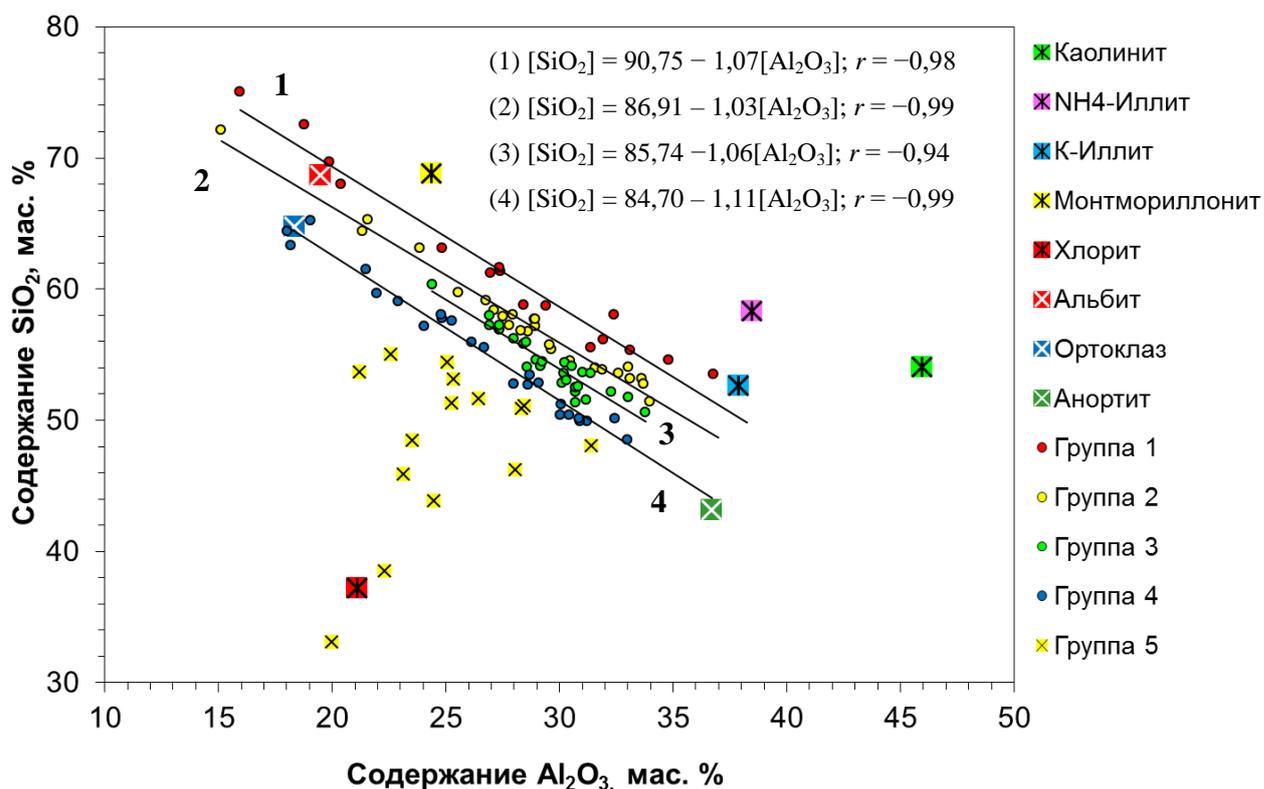
Составы микросфер отдельных групп узкой фракции НМ-2 (таблица 3.8) описываются уравнениями зависимости  $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$ , приведенными в таблице 3.11. Функциональным зависимостям (таблица 3.11, рисунок 3.13) удовлетворяют алюмосиликатные составы К-иллита и полевых шпатов [191, 194]:

- отроклаз  $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$ ;
- альбит  $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$ ;
- анортит  $\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$ .

Составы К-иллита и альбита находятся вблизи от тренда зависимости (1), тренд (2) и тренд (3) расположены между составами полевых шпатов, а тренд (4) образован с участием анортита и отроклаза (рисунок 3.13). Выполненное исследование позволяет заключить, что минеральными прекурсорами дисперсных микросфер  $\text{PM}_{1-2}$ , образующихся при сжигании кузнецкого угля, являются полевые шпаты с участием К-иллита.

**Таблица 3.11** – Уравнения функциональных зависимостей  $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$  и коэффициенты корреляции для узкой фракции дисперсных микросфер НМ-2

	Критерии группы	$[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$
1	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 85$ мас. %, $\text{FeO} < 5$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 90,75 - 1,07[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -0,98$
2	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 85$ мас. %, $\text{FeO} > 5$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 86,91 - 1,03[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -0,99$
3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 80-85$ мас. %, $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} = 9-12$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 85,74 - 1,06[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -0,94$
4	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 80-85$ мас. %, $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} = 12-16$ мас. %	$[\text{SiO}_2] = 84,70 - 1,11[\text{Al}_2\text{O}_3]; r = -0,99$



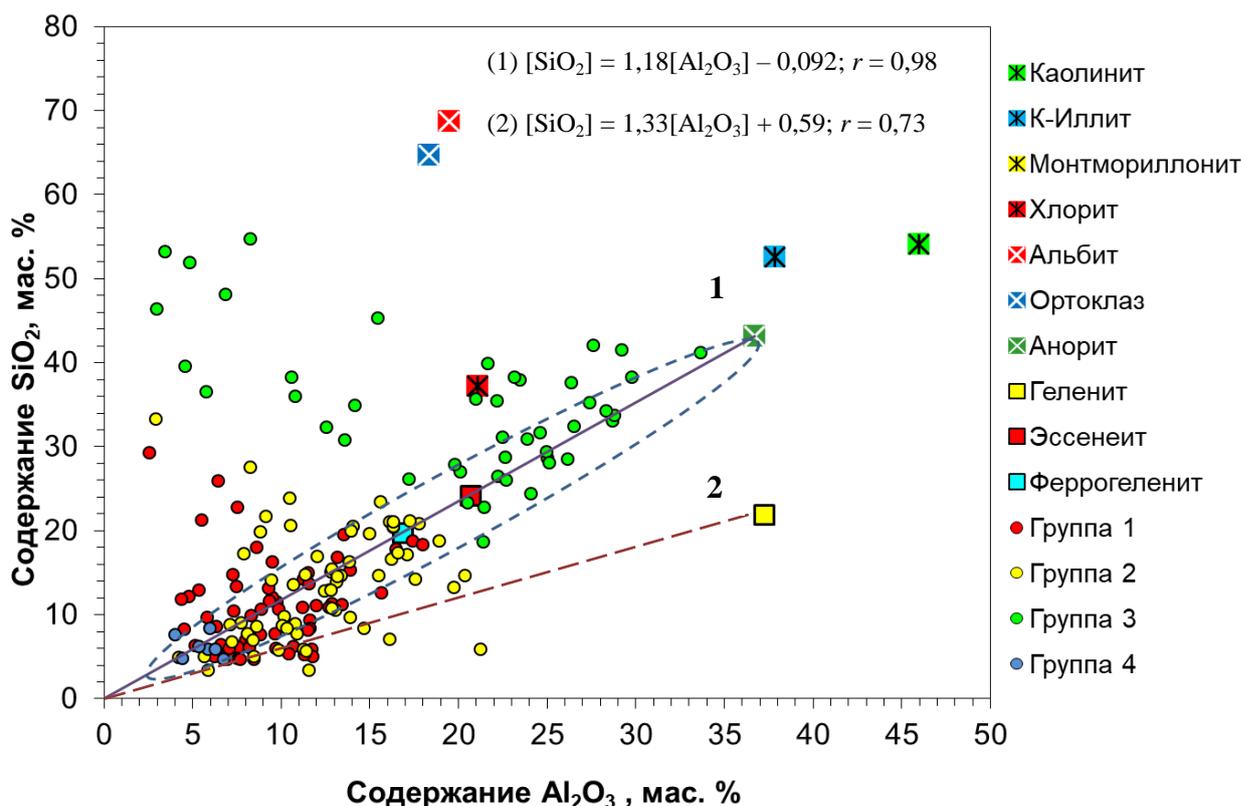
**Рисунок 3.13** – Зависимость содержания  $\text{SiO}_2$  от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для микросфер  $\text{PM}_{1-2}$  узкой фракции НМ-2. Составы дегидроксилированных минералов соответствуют стехиометрической формуле

Сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов в составе дисперсных микросфер фракции К-1 выявил несколько общих трендов (рисунок 3.14). Около половины составов всех микросфер удовлетворяют уравнению регрессии с высоким значением коэффициента корреляции:

$$[\text{SiO}_2] = 1.18 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3] - 0.092, r = 0.98 \quad (3.1)$$

Значение углового коэффициента 1.18 соответствует отношению  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в анортите и каолините. Удаленная расположенность составов каолинита, а также отсутствие в фазовом составе зольной фракции продукта его термохимического превращения – муллита (таблица 3.5) позволяют заключить [169], что этот минерал не принимал прямого участия в образовании микросфер размером 1–2 мкм, уступая роль структурообразующего минерального прекурсора анортиту. Это утверждение справедливо в отношении прочих глинистых минералов – иллита и монтмориллонита. Следует отметить, что анортит, как и другие представители изоморфного ряда полевых шпатов, в процессе горения угля

плавится с образованием стеклофазы, что при взаимодействии с другими компонентами приводит к образованию сложных алюмосиликатов различного состава [30,169].



**Рисунок 3.14** – Зависимость содержания  $\text{SiO}_2$  от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для микросфер  $\text{PM}_{1-2}$  узкой фракции К-1. Составы дегидроксилированных минералов и соединений соответствуют стехиометрической формуле

Уравнению регрессии (3.1) удовлетворяют составы эссенеита  $\text{CaFeAlSiO}_6$  и феррогеленита  $\text{Ca}_2\text{FeAlSiO}_7$  [194]. Кальций-железо-алюмосиликаты различного состава являются продуктами превращения алюмосиликатов при их взаимодействии с оксидами кальция и железа. В свою очередь, высокорекреационные  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  являются первичными продуктами окисления  $\text{Ca,Fe}$ -гуматов в процессе сжигания бурого угля [95, 195], а также образуются после фрагментарного разложения кальцита, сидерита, пирита [18, 194].

Более 30% исследованных микросфер фракции К-1 обладают алюмосиликатными составами, которые описываются уравнением регрессии (3.2). Этому уравнению удовлетворяет состав геленита  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (рисунок 3.14):

$$[\text{SiO}_2] = 1.33 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3] + 0.59, r = 0.73 \quad (3.2)$$

Геленит является традиционным компонентом углеродных частиц [196] и зол с высоким содержанием кальция [197]; образуется при взаимодействии продуктов термохимического превращения алюмосиликатных минеральных компонентов и CaO в процессе сжигания бурого угля [30]. Тройная фазовая диаграмма CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> свидетельствует о том, что анортит и геленит являются типичными высокотемпературными кальцийсодержащими соединениями, конгруэнтно плавящимися и образующими легкоплавкие эвтектики [194]. Остальные микросферы фракции К-1 образованы с участием в качестве структурообразующих алюмосиликатных прекурсоров глинистых минералов группы слюдоподобных хлоритов – клинохлор (Mg<sub>5</sub>Al)(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> [191] с примесью полевых шпатов ряда «альбит – ортоклаз» и кварца (рисунок 3.14).

Таким образом, исследование составов индивидуальных микросфер размером от 1 до 2 мкм показало, что значительная часть PM<sub>1-2</sub>, образующихся при сжигании каменных углей Экибастузского бассейна, характеризуется высоким содержанием SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сумма которых превышает 90 мас. % в подавляющем числе исследованных глобул – 9/10 часть всех частиц. Глобулы такого состава отсутствуют среди исследованных дисперсных микросферы PM<sub>1-2</sub>, образующиеся при сжигании каменных углей Кузнецкого бассейна: для них только 1/3 часть содержит в сумме SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 85 мас. %, а к основным компонентам, в сумме составляющих более 90 мас. %, следует добавить FeO, CaO и MgO.

Значительная часть зольных PM<sub>1-2</sub>, образующихся при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна, около 3/4 всех исследованных частиц, характеризуется высоким содержанием CaO. По сравнению с ними, лишь 1/4 часть микросфер отличается повышенным содержанием алюмосиликатных компонентов в сумме от 40 до 75 мас. %. Сумма макрокомпонентов CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO для всех исследованных глобул составляет от 75 до 95 мас. %.

Минеральными прекурсорами экологически опасных дисперсных микросфер  $PM_{1-2}$ , образующихся при сжигании каменного угля Экибастузского бассейна, являются  $NH_4$ -иллит и монтмориллонит, а также изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда «иллит – монтмориллонит» с различной степенью катионного замещения железом. Повышенное содержание железа связано с замещением октаэдрических катионов  $Mg^{2+}$  на  $Fe^{2+}$  и на катионы большей валентности  $Fe^{3+}$ . Монотонное увеличение содержания железа происходит за счет замещения алюминия в октаэдрах и частично кремния – в тетраэдрах с дальнейшим вхождением  $Fe^{3+}$  в межслоевые позиции [193].

Минеральными прекурсорами дисперсных микросфер  $PM_{1-2}$ , образующихся при сжигании кузнецкого угля, являются полевые шпаты, которые плавятся с образованием стеклофазы, и К-иллит. Отдельные глобулы с высоким содержанием кальция, магния, титана, железа образованы с участием примесных минералов исходного угля, таких как кальцит, доломит, гипс, магнезит, рутил, сидерит.

Минеральными прекурсорами  $PM_{1-2}$ , образующихся при сжигании бурых углей, являются полевые шпаты, в большей степени анортит, и комплексные Са, Mg, Fe-гуматы. При горении бурого угля полевые шпаты плавятся с образованием стеклофазы, в свою очередь органически связанные Са, Mg и Fe после окисления гуматов образуют в качестве первичных продуктов высокорреакционные оксиды, которые легко реагируют друг с другом и  $SiO_2$ , включаются в алюмосиликатное стекло с образованием комплексных соединений различного состава: силикатов, алюмосиликатов, алюмоферритов.

Таким образом, из летучих зол от сжигания основных энергетических углей России выделены и детально охарактеризованы однородные фракции дисперсных микросфер составов  $[SiO_2-Al_2O_3-FeO]$  и  $[CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO]$  с узким распределением глобул по размеру в интервале средних диаметров от 1 до 10 мкм и содержанием основных макрокомпонентов 80-90 мас. %.

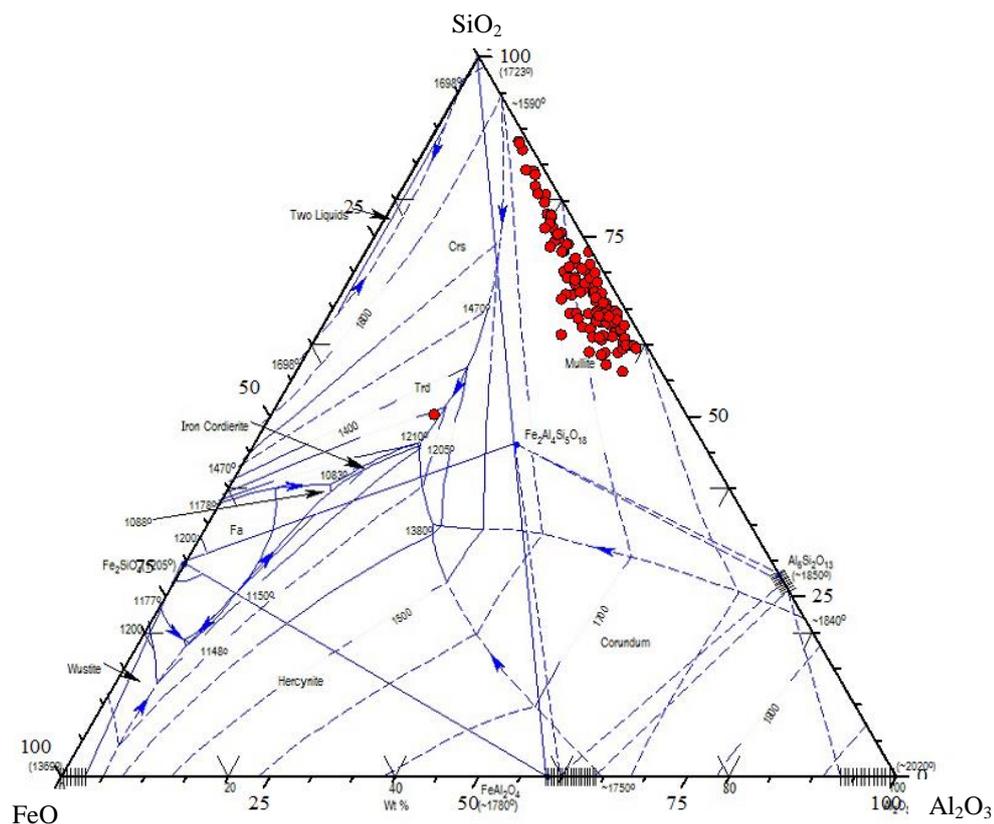
## ГЛАВА 4 СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР

Узкие фракции дисперсных микросфер в зависимости от их физико-химических характеристик обладают широким потенциалом для получения материалов различного назначения с улучшенными свойствами. Перспективность дисперсных микросфер для синтеза керамических материалов обусловлена химическим составом глобул, включающим макрокомпоненты  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , высоким содержанием стеклофазы и морфологией микронных зольных частиц [198]. Размер частиц исходного сырья является ключевой технологической переменной, определяя, наряду с составом, улучшенную микроструктуру и свойства разрабатываемых композитов. Получение материалов с добавленной стоимостью только из зольных отходов, исключая энергоемкую стадию размола исходного сырья, представляет особый интерес, как с экономической, так и экологической точки зрения.

Анализ химического состава узких фракций (таблица 3.2), состава стеклофазы (таблица 3.6) и составов индивидуальных микросфер в координатах тройной системы [199]  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}$  (рисунок 4.1) и  $\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 4.2) показал, что они находятся в областях первичной кристаллизации традиционных для керамических материалов фаз [8, 200]: муллит (рисунок 4.1), волластонит, анортит, геленит, ларнит (рисунок 4.2).

Обычно методы прямого спекания минерального сырья приводят к получению непрочных образцов. Также непросто получить спечённые образцы только из золы без каких-либо добавок и связующих. Возможность использования однородного на микроуровне сырья в виде узких фракций дисперсных микросфер оптимальных составов определило успешное решение задачи по получению на основе крупнотоннажных зольных отходов стеклокерамических композитов [201-204], характеристики которых сопоставимы с образцами промышленно выпускаемой технической керамики [205].

a



б

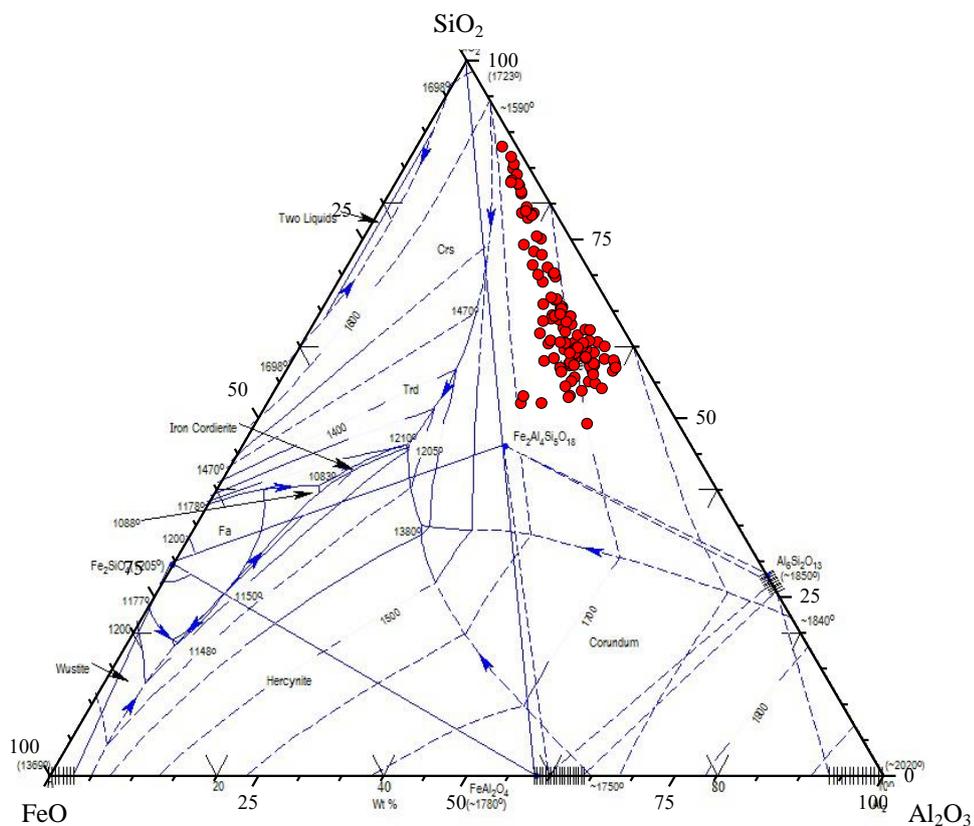
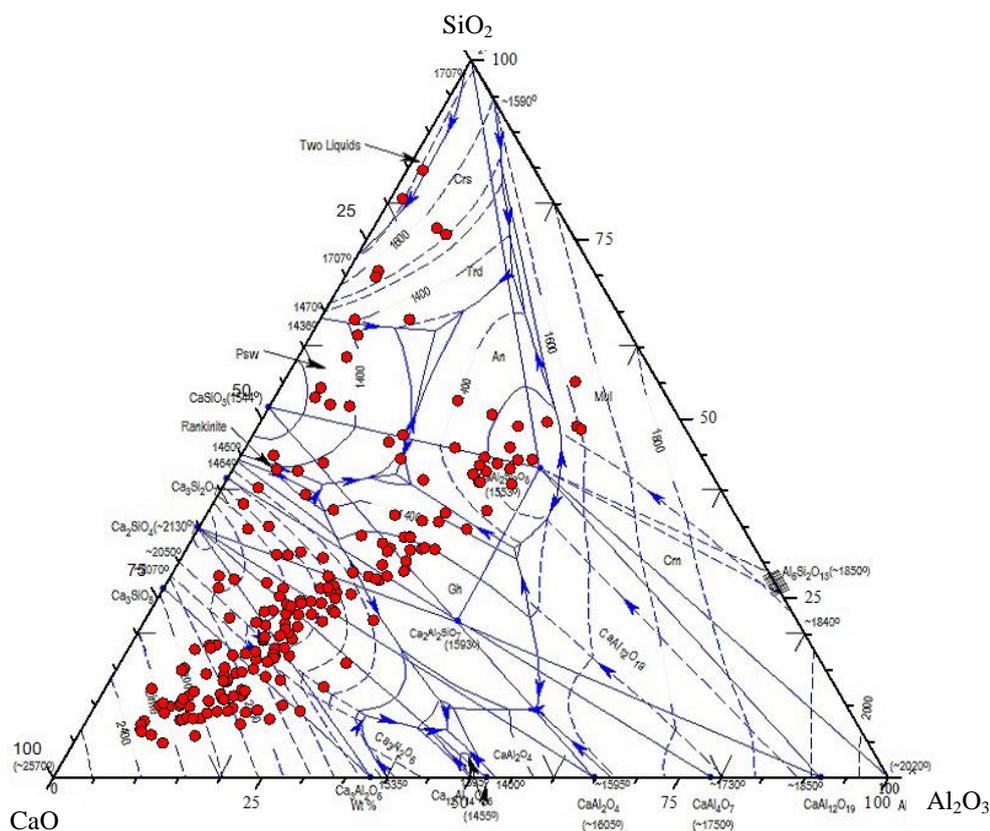


Рисунок 4.1 – Химический состав индивидуальных микросфер узкой фракции HP-3 (а) и HM-3 (б) в координатах тройной системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$



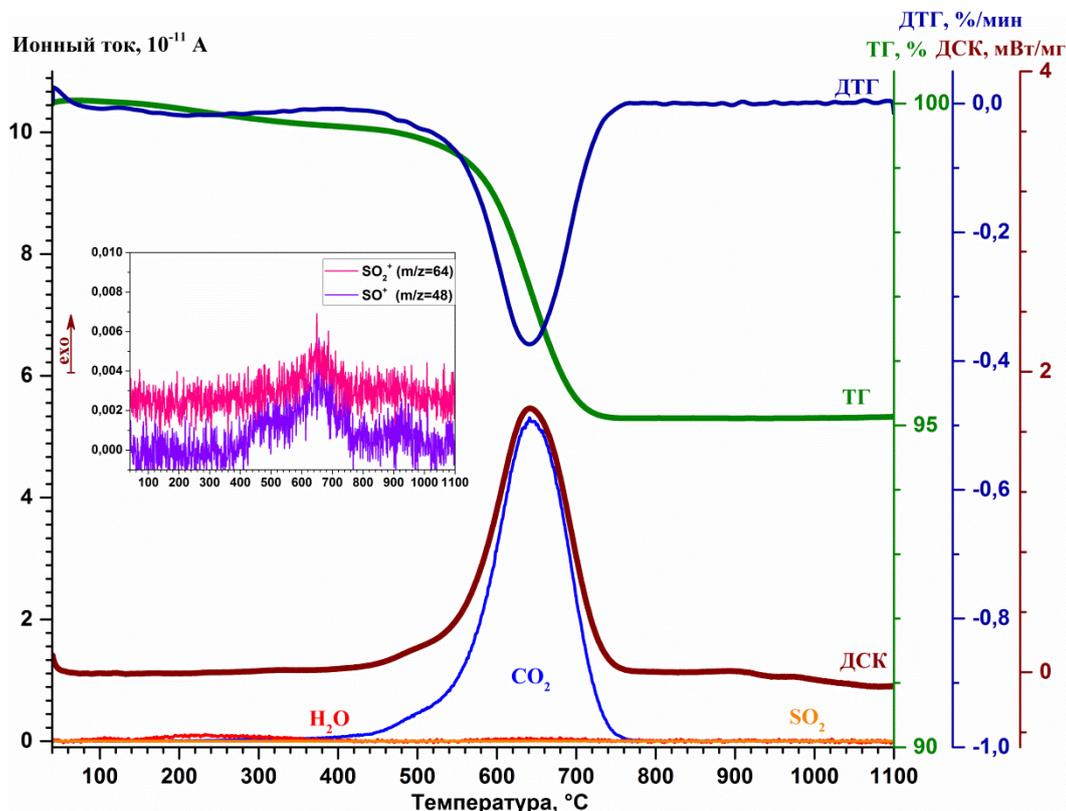
**Рисунок 4.2** – Химический состав индивидуальных микросфер узкой фракции К-2 в координатах тройной системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

#### **4.1 Термохимические и фазовые превращения дисперсных микросфер макрокомпонентных составов $[\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}]$ и $[\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}]$**

Эксплуатационные характеристики стеклокерамических материалов в значительной степени предопределяются их минерально-фазовым составом. Методами синхронного термического (ТГА-ДСК) и количественного рентгенофазового (РФА) анализов выполнено детальное исследование термохимических и фазовых превращений, протекающих в дисперсных микросферах в процессе синтеза керамических материалов.

Методом синхронного термического анализа установлено, что при нагревании узкой фракции дисперсных микросфер НР-3 в области температур 40-400 °С преобладающим процессом является десорбция влаги, в том числе при

температурах 300-400 °С с образованием пиролитической воды за счет термодиссоции карбонильных/карбоксильных поверхностных групп (рисунок 4.3).

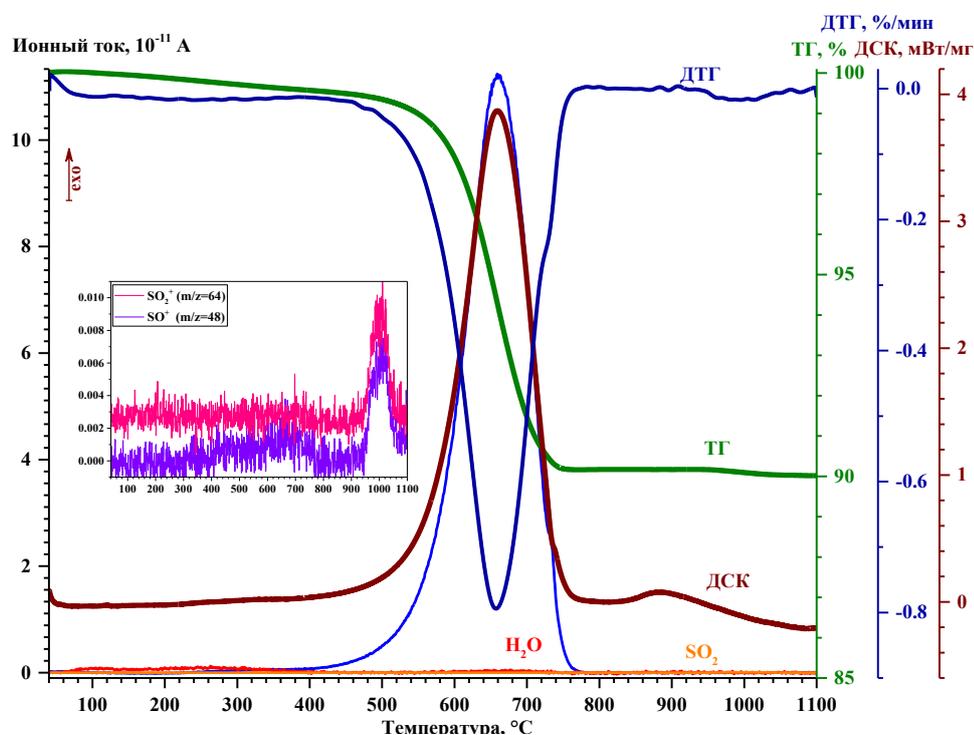


**Рисунок 4.3** – Кривые ДСК-ТГ-ДТГ-МС процесса термического превращения узкой фракции дисперсных микросфер НР-3

Далее, в области температур 400-800 °С наблюдается экзотермический пик, соответствующий термоокислению несгоревшего углерода с обильным выделением  $\text{CO}_2$ . При 800-950 °С на кривой ДСК отмечаются слабые широкие пики, связанные с частичной раскристализацией стеклофазы образца и/или спеканием частиц золы. При температурах 950-1100 °С происходит выделение  $\text{SO}_2$ , сопровождающееся небольшим снижением массы образца и слабым эндоэффектом, что является следствием разложения примесных сульфатов.

Для узкой фракции дисперсных микросфер НМ-3 в диапазоне температур 40-1100 °С наблюдаются следующие термохимические превращения (рисунок 4.4). Так, экзотермический пик на кривой ДСК при 659 °С сопровождается

падением массы и выделением  $\text{CO}_2$ , что обусловлено процессом горения угольного недожога. Наблюдаемая потеря массы 9,98% в области температур 568-742 °С сопоставима со значением потерь при прокаливании (п.п.п.), определенным по данным химического анализа (таблица 3.2).

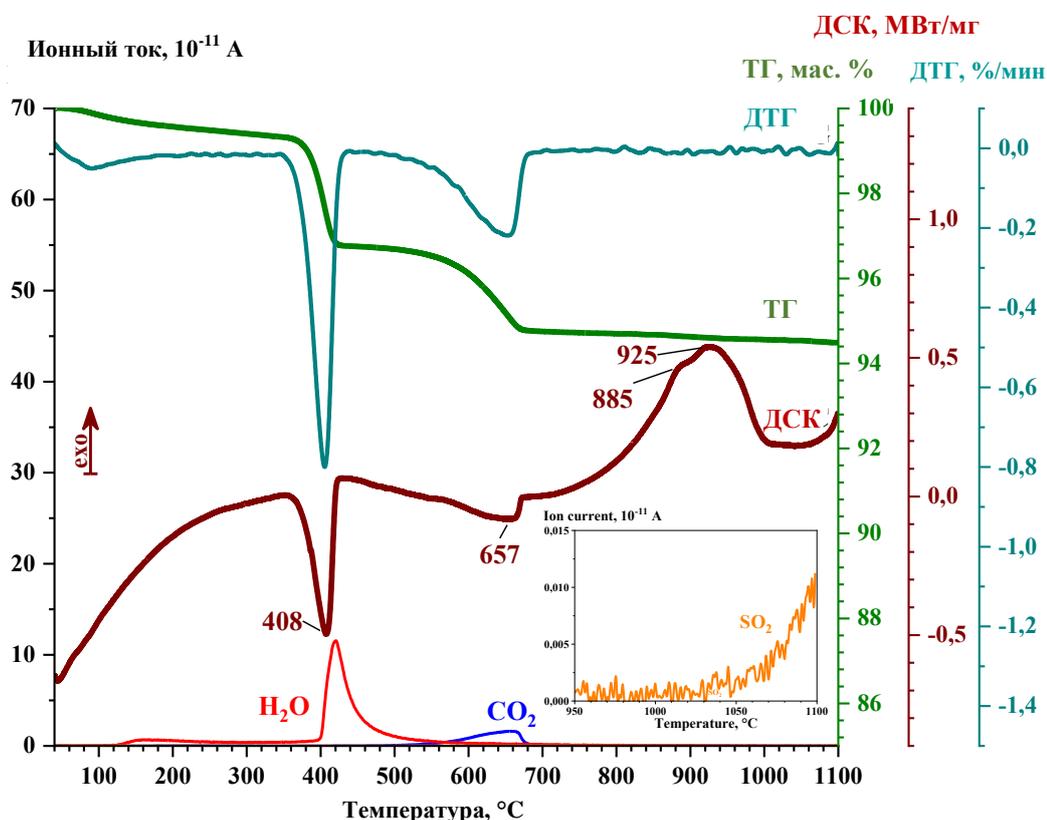


**Рисунок 4.4** – Кривые ДСК–ТГ–ДТГ–МС процессов термического превращения для узкой фракции дисперсных микросфер НМ-3

Второй эффект в диапазоне температур 800-950 °С с основным максимумом при 885 °С отвечает процессу кристаллизации муллита из алюмосиликатной стеклофазы. При температуре более 995 °С начинается эндотермический процесс разложения примесного ангидрита  $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$ , который сопровождается выделением сернистого газа (рост интенсивности молекулярного иона  $\text{SO}_2^+$  с  $m/z = 64$  и его осколка  $\text{SO}^+$  с  $m/z = 48$ ).

В образце дисперсных микросфер состава К-2 при нагревании в интервале температур 40-1100 °С наблюдаются следующие термохимические превращения (рисунок 4.5). Эндотермический эффект в интервале температур 40-244 °С отвечает процессу дегидратации кальциевых соединений и/или термодесорбции

гигроскопической влаги, сопровождающийся потерей массы 0,5 мас. %. Эндотермический эффект в интервале температур 244-435 °С с максимумом при 408 °С соответствует реакции диссоциации  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  с потерей массы 2,7 мас. %.



**Рисунок 4.5** – Кривые ДСК-ТГ-ДТГ-МС процесса термического превращения для узкой фракции дисперсных микросфер К-2

Эндотермический эффект в интервале температур 435-700 °С с главным максимумом при 657 °С и локальным – при 624 °С соответствует реакции диссоциации карбоната кальция  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  (или твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_y\text{CO}_3$ ) с потерей массы 2,0 мас.%. Экзотермический эффект в виде бимодального пика ДСК с главным максимумом при 925 °С и локальным – в области 885 °С в интервале температур 700-1050 °С отвечает кристаллизации новой фазы, предположительно волластонита, и незначительной потерей массы 0,2 мас.%, связанной с постоянной эмиссией  $\text{CO}_2$ . Экзотермический эффект в интервале температур  $T > 1050$  °С компенсирует эндотермический процесс

диссоциации фазы ангидрида  $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2$  и соответствует началу кристаллизации новых фаз кальциевых силикатов/алюмосиликатов.

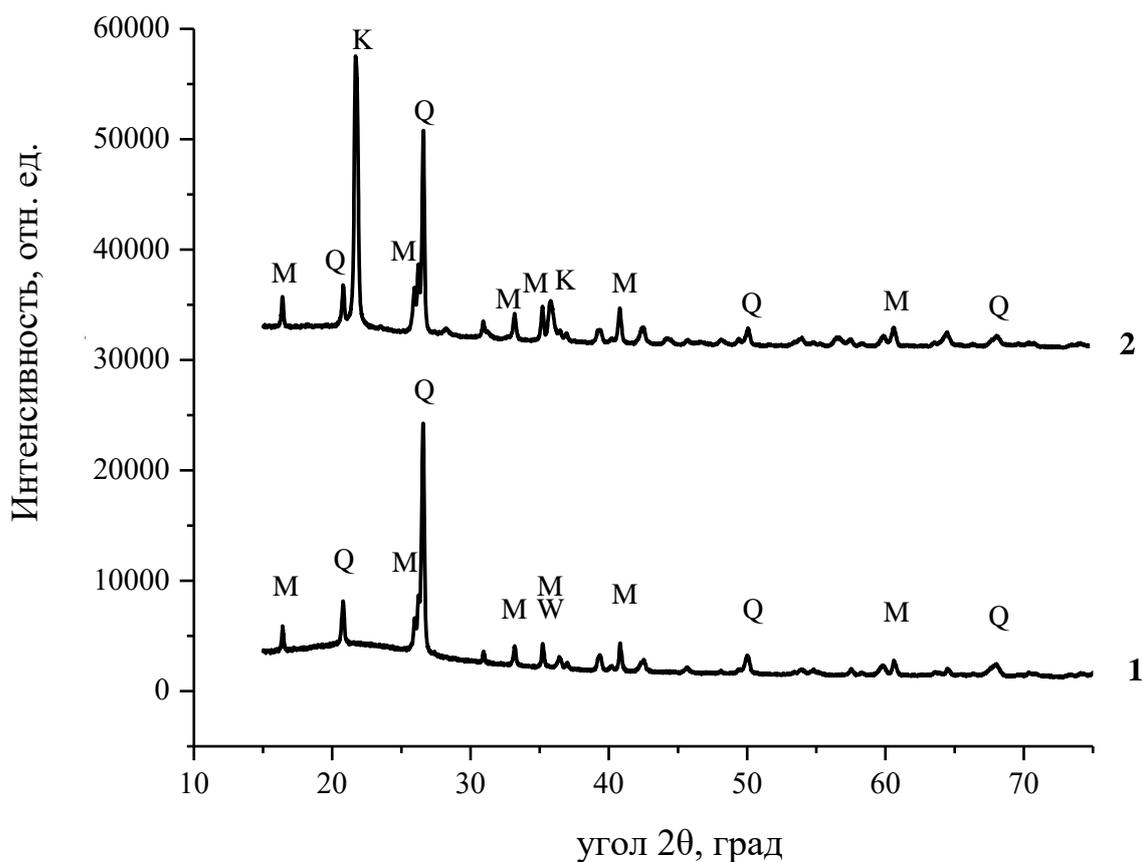
Методом количественного РФА установлено (рисунок 4.6), что по сравнению с исходными узкими фракциями дисперсных микросфер состава серии Р (таблица 3.4) в процессе термообработки образцов при 1100°C в окислительной атмосфере происходит кристаллизация алюмосиликатной стеклофазы (таблица 4.1). При этом наблюдается увеличение содержания фазы муллита в интервале от 17-21 до 31-40 мас. %, в значительных количествах 29-34 мас. % формируется фаза кристобалита, количество стеклофазы снижается от 64-69 до 18-25 мас. %. Содержание исходной фазы кварца немного уменьшается, за исключением самой крупной фракции НР-10. Рефлексы Fe-шпинели не обнаружены.

**Таблица 4.1.** Фазовый состав (мас. %) узких фракций дисперсных микросфер серии Р и серии М после термообработки при 1100 °С

Наименование образца	Стеклофаза	Муллит	Кварц	Гематит	Кристобалит	Анортит
Серия Р						
НР-2/1100	23,8	30,5	12,0	–	33,7	–
НР-3/1100	25,2	30,6	15,7	–	28,5	–
НР-6/1100	18,0	35,0	14,3	–	32,7	–
НР-10/1100	20,2	39,5	9,9	–	30,4	–
Серия М						
НМ-2/1100	70,4	18,5	0,7	3,6	3,5	3,3
НМ-2,5/1100	71,8	16,2	0,8	3,5	2,9	4,8
НМ-3/1100	69,5	16,5	1,3	3,7	3,4	5,6
НМ-6/1100	67,0	16,8	3,1	2,7	3,4	7,0
НМ-10/1100	66,8	18,7	5,6	1,3	2,3	5,3

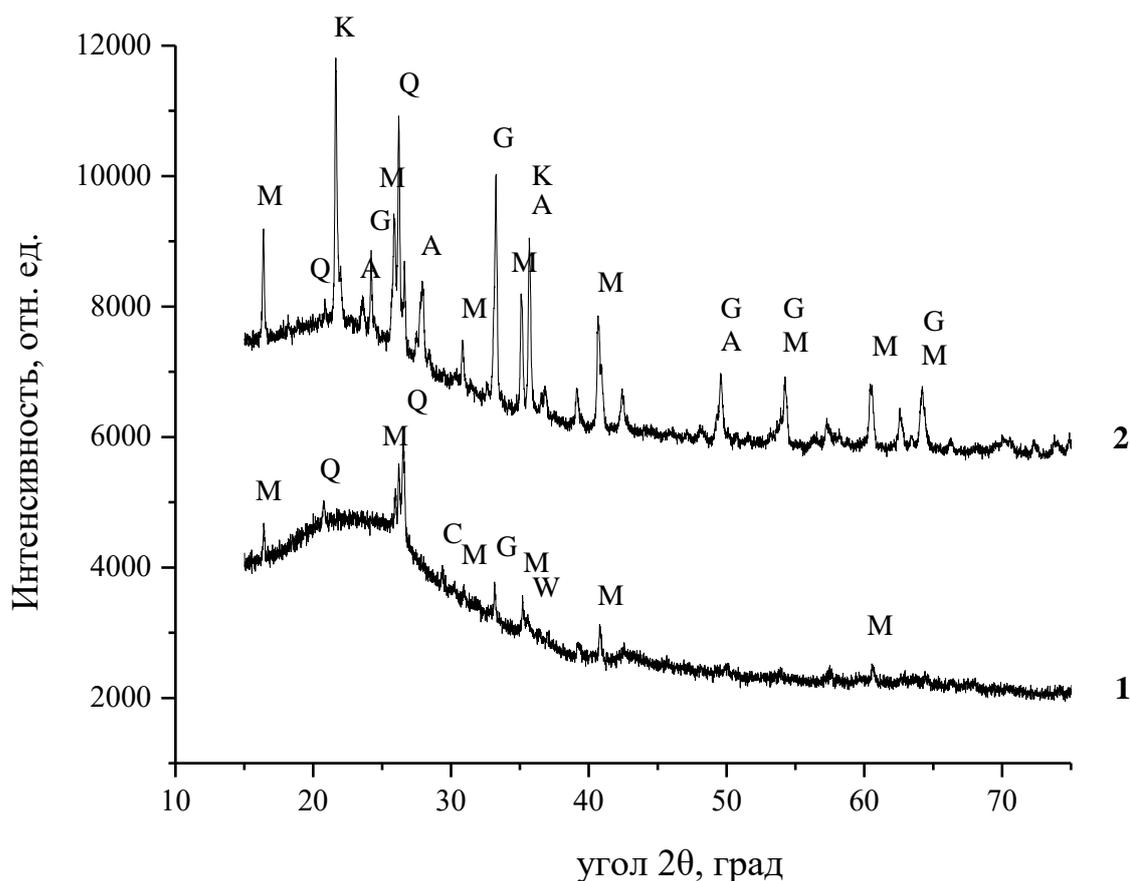
В фазовом составе образцов дисперсных микросфер серии М (таблица 3.4), прокаленных при 1100 °С (таблица 4.1, рисунок 4.7), кристаллизация стеклофазы

приводит к заметному увеличению содержания фазы муллита от 3-4 до 16-19 мас. % и появлению фазы кристобалита на уровне 2-4 мас. %. Формируется фаза анортита в количестве 3-7 мас. %. В результате количество стеклофазы уменьшается от 91-94 до 67-72 мас. %. Доля кварца снижается, кроме крупной фракции НМ-10, где ее количество возрастает. Рефлексы Fe-шпинели и фазы кальцита, характерные для исходного образца, не обнаружены.



**Рисунок 4.6** – Рентгенограммы узкой фракции дисперсных микросфер НР-3 (1) и после термообработки при 1100 °С НР-3/1100 (2):

М – муллит, Q – кварц, К – кристобаллит, W – феррошпинель

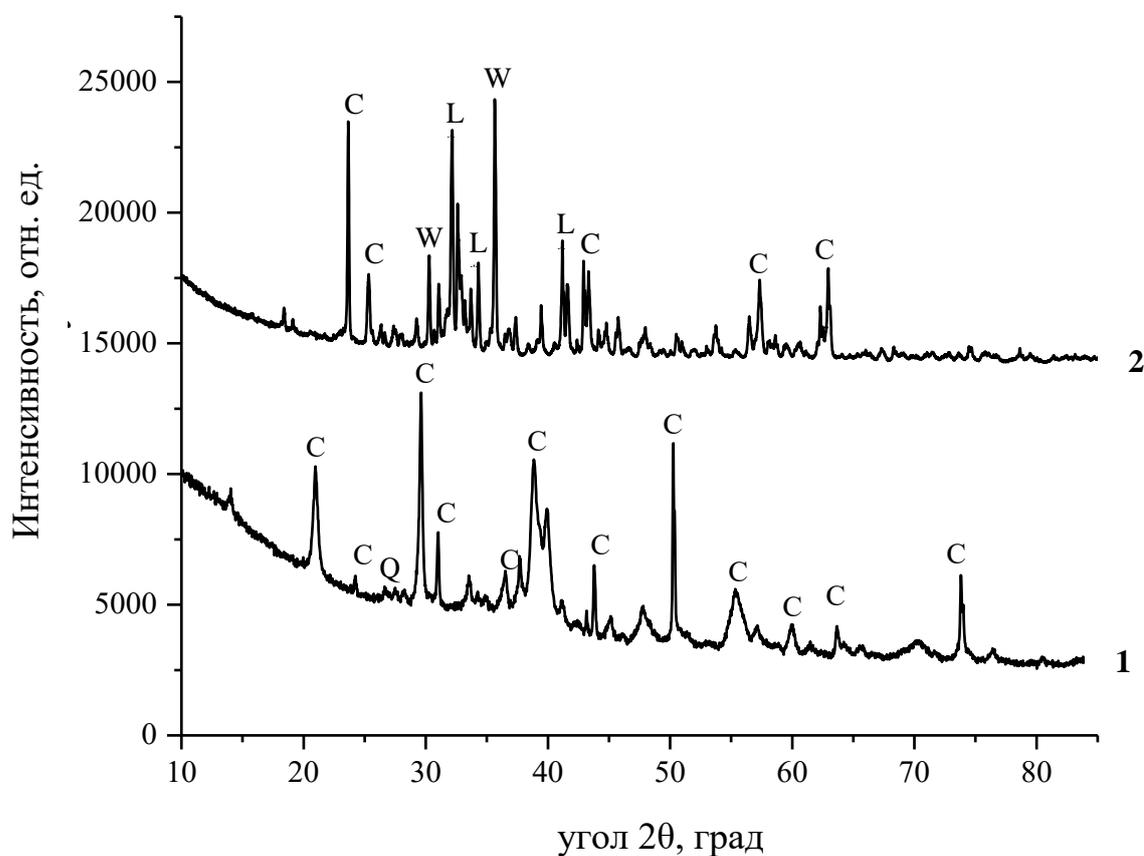


**Рисунок 4.7** – Рентгенограммы узкой фракции дисперсных микросфер НМ-3 (1) и после термообработки при 1100 °С НМ-3/1100 (2):

М – муллит, Q – кварц, К – кристобаллит, G – гематит, А – анортит,  
С – кальцит, W – феррошпинель

Высокотемпературная обработка фракции дисперсных микросфер К-2 (фазовый состав исходного образца приведен в таблице 3.5) при 1200 °С приводит к существенному снижению содержания стеклофазы (рисунок 4.8), формированию новых кристаллических фаз (рисунок 4.9): ларнит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – 47%, йелимит  $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$  – 15% и тернесит  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$  – 4%, в которых возможно замещение одних элементов другими, а также заметному росту содержания Fe-шпинели до 21 мас. %. Наблюдается снижение содержания MgO до 5,  $\text{CaSO}_4$  – до 6 и трехкальциевого алюмината  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  – до 2 мас. %. Кварц и Са-содержащие кристаллические фазы (алюмозамещенный феррит, гидроксид,

оксид и карбонат кальция), присутствующие в исходной фракции микросфер, после термообработки не обнаружены (рисунок 4.8, рисунок 4.9).

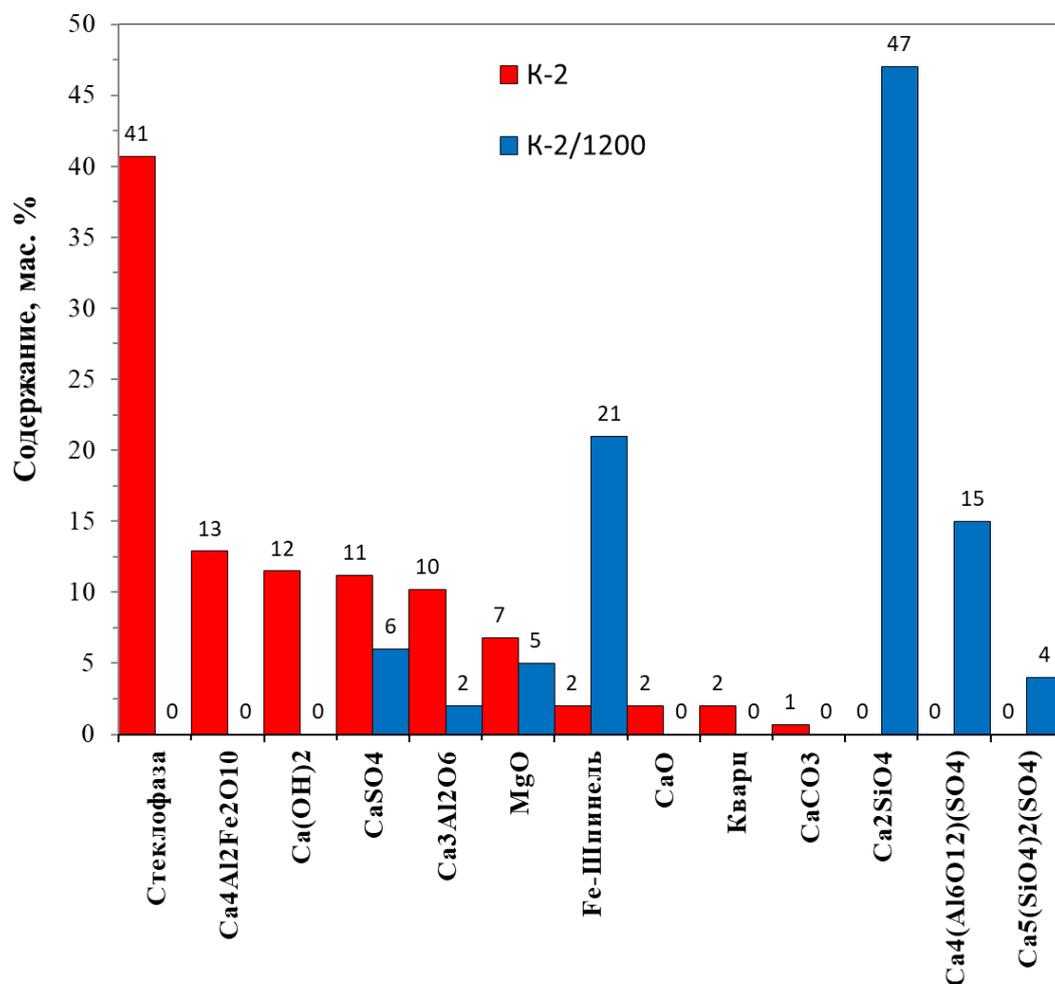


**Рисунок 4.8** – Рентгенограммы узкой фракции дисперсных микросфер К-2 (1) и после термообработки при 1200 °С К-2/1200 (2):

Q – кварц, W – феррошпинель, С– кальцийсодержащие фазы, L – ларнит

Совокупность данных ТГА-ДСК и РФА позволяет заключить, что для дисперсных микросфер состава  $[\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}]$  экзотермический эффект в интервале температур 700-1050 °С соответствует раскристаллизации стеклофазы с мольным отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,94$  с образованием кристаллов новой фазы, предположительно волластонита  $\text{CaSiO}_3$  (мольное отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ ), с максимумами при 885 °С и 925 °С (рисунок 4.5). Согласно литературным данным [206], кристаллизация волластонита из образцов золы от сжигания угля проявляется в виде комплексного экзотермического пика ДСК с двумя

максимумами в интервале температур 823-870 °С и 903-926 °С, в работе [207] кристаллизацию волластонита наблюдали в интервале температур 847-938 °С.



**Рисунок 4.9** – Содержание кристаллических фаз в исходной фракции дисперсных микросфер К-2 и после термообработки при 1200 °С

Среди кристаллических фаз прокаленной при 1200 °С узкой фракции дисперсных микросфер фаза волластонита отсутствует (рисунок 4.9), однако, в значительном количестве присутствует фаза другого кальциевого силиката – ларнита Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (47%). Можно предположить, что формирование фазы волластонита является промежуточным этапом при высокотемпературном формировании таких фаз как ларнит и других кальциевых силикатов/алюмосиликатов. Таким образом, в образце дисперсных микросфер в

процессе синтеза керамических образцов в высокотемпературной области  $T > 700$  °С протекают следующие превращения [201]:

- (1)  $\text{CaO}$  (стеклофаза) +  $\text{SiO}_2$  (стеклофаза)  $\rightarrow$  **волластонит  $\text{CaSiO}_3$** ;
- (2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (стеклофаза) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (стеклофаза) +  $\text{MgO}$  (стеклофаза)  $\rightarrow$  **Fe-шпинель**;
- (3)  $\text{Ca}_3(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$  +  $\text{CaSO}_4$   $\rightarrow$  **йелимит  $\text{Ca}_4[(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}]\text{SO}_4$** ;
- (4)  $\text{Ca}_2(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5$  +  $\text{CaSO}_4$  +  $\text{CaO}$   $\rightarrow$  **сульфоалюминат кальция  $\text{Ca}_4[(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}]\text{SO}_4$** ;
- (5)  $\text{CaSiO}_3$  +  $\text{CaO}$   $\rightarrow$  **ларнит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$** ;
- (6)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  +  $\text{CaSO}_4$   $\rightarrow$  **тернесит  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$** .

#### **4.2 Стеклокерамические материалы на основе узких фракций дисперсных микросфер макрокомпонентного состава $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$**

Методом компактирования порошковых образцов путем холодного статического одноосного прессования [150] в закрытой жесткой пресс-форме без добавок и связующих из фракций дисперсных микросфер были получены стеклокерамические композиты, для которых определены физико-химические и технические характеристики согласно стандартным для керамических материалов показателям, включая фильтрационное тестирование на модельных системах.

Основные характеристики композитных материалов, полученных на основе фракций дисперсных микросфер с  $d_{cp}$  3 и 10 мкм состава  $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ , приведены в таблице 4.2. Установлено, что с ростом температуры обжига заметно увеличивается кажущаяся плотность образцов, уменьшаются водопоглощение, открытая пористость и размер пор, увеличивается прочность и химическая устойчивость.

На основе мелкой фракции серии Р с  $d_{cp} = 3$  мкм получены высокопористые (открытая пористость 44-52%) облегченные композиты с однородной микропористой структурой (размером пор 0,1-0,8 мкм) с прочностью 20-36 МПа, перспективные для получения теплоизоляционных керамических материалов

[208]. СЭМ изображения срезов этих образцов (рисунок 4.10) демонстрируют легкую консолидацию частиц с сохранением микросферической формы после высокотемпературной обработки для большинства глобул. Увеличение температуры обжига от 1100 до 1200 °С не привело к существенным изменениям численных показателей полученных композитов, так как не произошло заметного сплавления частиц между собой из-за высоко содержания в них присущих огнеупорным и тугоплавким керамическим материалам кристаллических фаз муллит и кристобалит. Из более крупной фракции этой серии с  $d_{cp} = 10$  мкм получить консолидированные образцы не удалось.

**Таблица 4.2.** Характеристики керамических материалов, полученных на основе узких фракций дисперсных микросфер серии Р и серии М

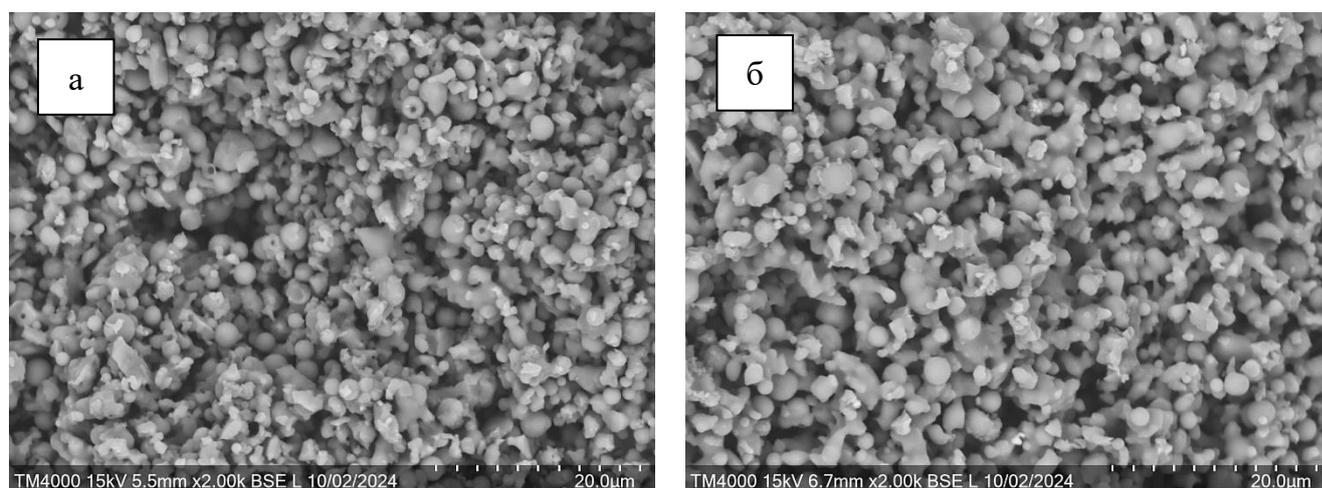
Показатель	НР-3		НМ-3		НМ-10		НМ-10/AR*	
	1100	1200	1000	1100	1000	1100	1100	1150
Температура, °С								
Коэффициент спекания	0,78	0,76	0,61	0,44	0,90	0,64	0,68	0,64
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1,19	1,29	1,78	2,76	1,35	1,82	1,63	1,89
Водопоглощение, %	40	34	10	0,2	28	10	19	14
Открытая пористость, %	52	44	18	0,4	37	18	31	24
Предел прочности при сжатии, МПа	20	36	48	56	5	143	99	159
Минимальный размер пор, мкм	0,09	–	0,10	–	0,28	0,07	0,32	0,18
Средний размер пор, мкм	0,30	–	0,12	–	0,92	0,22	0,92	0,34
Максимальный размер пор, мкм	0,77	0,77	0,67	–	3,60	2,03	2,71	1,12
Кислотостойкость, %	99,6	–	97,3	–	96,3	98,7	99,9	99,9
Проницаемость H <sub>2</sub> O, л/(м <sup>2</sup> ·ч·бар)	478	–	24	–	1194	217	240	170
Проницаемость ВСК**, л/(м <sup>2</sup> ·ч·бар)	119	–	10	–	265	82	–	76
Коэффициент задержания	0,98	–	0,99	–	0,99	0,99	–	0,99

\* узкая фракция дисперсных микросфер перед спеканием была подвергнута предварительному кислотному травлению;

\*\* ВСК – водная суспензия микрокремнезема (1 г/л)

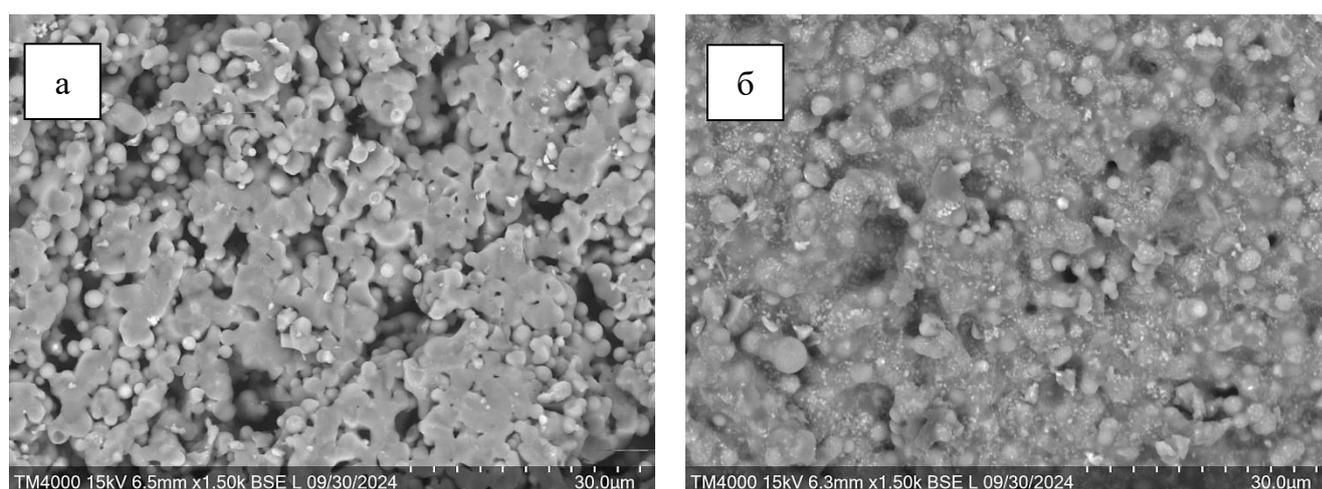
Фракции дисперсных микросфер серии М, в зависимости от размера частиц и температуры керамического синтеза, перспективны как для получения

компози́тов с разнóй степéню пористости, так и прочных высокоплотных материалов (рисунок 4.11, рисунок 4.12, таблица 4.2). Для формирования микрофильтрационных мембран (требуемый размер пор от 0,1 до 10 мкм) особого внимания заслуживают образцы, полученные на основе мелкой фракции НМ-3 при 1000 °С (рисунок 4.11а) и крупной фракции НМ-10 при 1000 и 1100 °С (рисунок 4.12). Для них характерно сочетание открытой пористости – 18, 37 и 18%, однородной микропористой структуры с размером пор 0,1-0,7, 0,3-3,6 и 0,1-2,0 мкм, прочности – 48, 5 и 143 МПа соответственно.



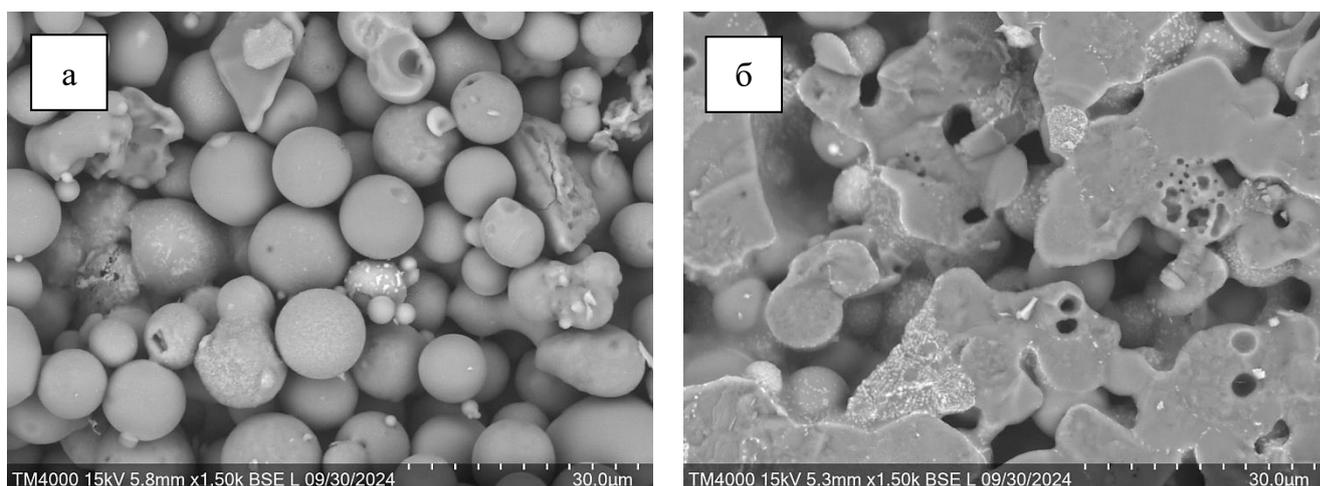
**Рисунок 4.10** – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер НР-3 при температурах обжига:

а – 1100, б – 1200 °С



**Рисунок 4.11** – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер НМ-3 при температурах обжига:

а – 1000, б – 1100 °С

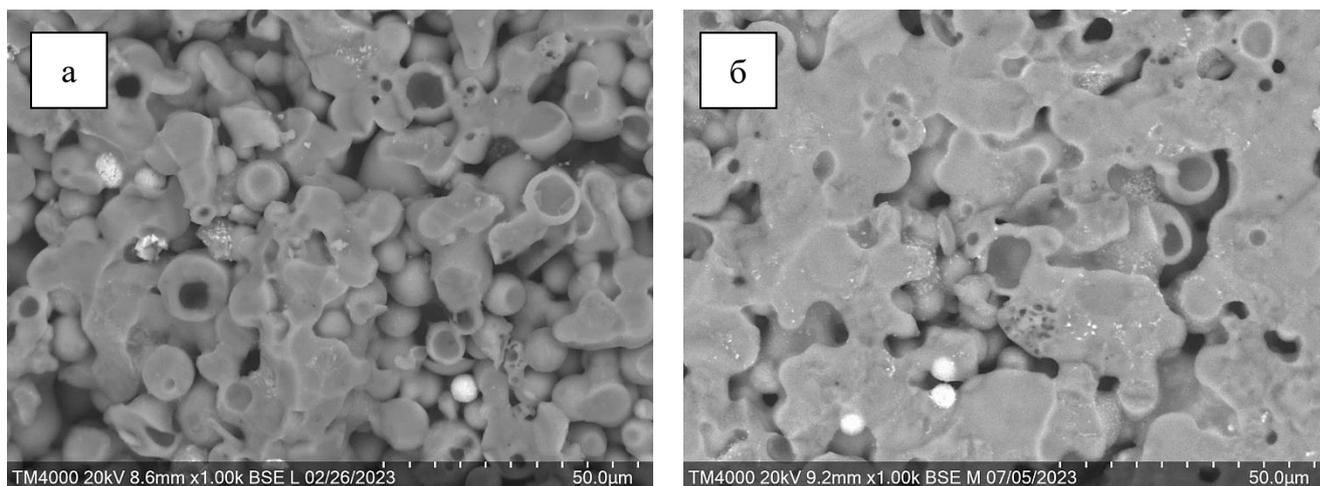


**Рисунок 4.12** – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных microsфер НМ-10 при температурах обжига:  
а – 1000, б – 1100 °С

Характеристики хорошо консолидированного композита (рисунок 4.11б), полученного на основе фракции НМ-3 при 1100 °С (таблица 4.2), с низкой пористостью 0,4%, практически с отсутствием водопоглощения – 0,2% и высокой прочностью 56 МПа, сопоставимы с образцами особоплотной (допустимая открытая пористость до 3%) и технической керамики с тонкой структурой [205, 209].

Кислотостойкость образцов композитных материалов, полученных на основе узких фракций дисперсных состава  $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$  при температурах обжига 1000 °С составляет 96-97%, при 1100 °С – 99-100% (таблица 4.2).

Предварительное кислотное травление узких фракций дисперсных microsфер оказывает существенное влияние на характеристики синтезируемых материалов. Методом СЭМ-ЭДС установлено, что в результате кислотной обработки фракции НМ-10 наблюдается снижение содержания оксидов железа ~ в 2,5 раза, а также магния ~ в 2, а кальция ~ в 4 раза. Это позволило увеличить температуру обжига сформованных образцов до 1150 °С без заметного плавления с сохранением пористости 24% (рисунок 4.13) и увеличением прочности до 159 МПа (таблица 4.2), а также предотвратить выщелачивание этих катионов в процессе дальнейшей эксплуатации.



**Рисунок 4.13** – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер после кислотного травления НМ-10/AR при температурах обжига: а – 1100, б – 1150 °С

Применение полупроницаемых мембран является одним из наиболее энергоэффективных способов для проведения разделения или очистки газов и жидкостей от микро- и макрозагрязнений [210, 211]. Керамические мембраны по сравнению с полимерными характеризуются большей механической прочностью, химической и термической стабильностью, способностью к регенерации и более длительным сроком службы [212-214]. Актуальной задачей является получение эффективных керамических мембран из доступных материалов: природные минералы (глина, кварцевые пески, перлит), отходы химической и топливно-энергетической промышленности, в частности, летучие золы, содержащие значительное количество оксида алюминия и диоксида кремния [214, 215].

Для полноценной характеристики керамических мембран, кроме определения открытой пористости и измерения величины пор, применяют фильтрационное тестирование на модельных системах с частицами определенных размеров [203]. Проведены эксперименты по микрофильтрации через синтезированные на основе узких фракций дисперсных микросфер керамические мембраны водных суспензий дисперсных частиц при перепаде давления 0,6 бар. Для фильтрационных экспериментов использовались водные суспензии на основе микрокремнезема (1 г/л) со следующими характеристиками размеров частиц:

$d_{cp} = 1,9$ ;  $d_{10} = 0,4$ ;  $d_{50} = 1,4$ ;  $d_{90} = 4,2$ ;  $d_{99} = 8,0$  мкм. Установлено, что коэффициент задержания дисперсных частиц составил 0,98-0,99 (таблица 4.2). В процессе фильтрации твердые частицы были успешно отделены, их осаждение происходит на поверхности керамических мембран без проникновения в объем; после механической очистки керамические фильтры пригодны для повторного использования. Проницаемость керамических мембран при очистке водных суспензий снижается 2,4-6,5 раз в сравнении с проницаемостью по дистиллированной воде (таблица 4.2), что связано с высокой концентрацией частиц микрокремнезема в фильтруемой водной суспензии.

Физико-технические характеристики керамических мембран, полученных на основе узких фракций дисперсных микросфер (таблица 4.2), сопоставимы с параметрами керамических мембран и подложек, полученных в других работах (таблица 1.6, таблица 1.7), превосходя их по отдельным показателям.

Таким образом, методом прямого спекания без размола исходного сырья, добавок и связующих на основе узких фракций дисперсных микросфер летучих зол получены стеклокерамические материалы с однородной микроструктурой, обладающие повышенной прочностью, требуемой пористостью, химической стойкостью. Полученные материалы перспективны для применения в качестве высокопористой керамики, эффективных микрофильтрационных мембран, технической керамики с тонкой структурой могут использоваться в установках, работающих в агрессивных средах и/или при высоких температурах.

#### **4.3 Керамические материалы на основе узких фракций дисперсных микросфер макрокомпонентного состава [CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO]**

Характеристики композитных материалов, полученных при разных температурах обжига на основе фракции дисперсных микросфер состава [CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO] с  $d_{cp}$  2 мкм серии К, приведены в таблице 4.3. С увеличением температуры обжига от 1000 до 1100 и 1200 °С кажущаяся плотность образцов

увеличивается до 3,2 г/см<sup>3</sup>. С увеличением плотности наблюдается уменьшение водопоглощения до 2% и существенное увеличение прочности от 21 до 82 МПа.

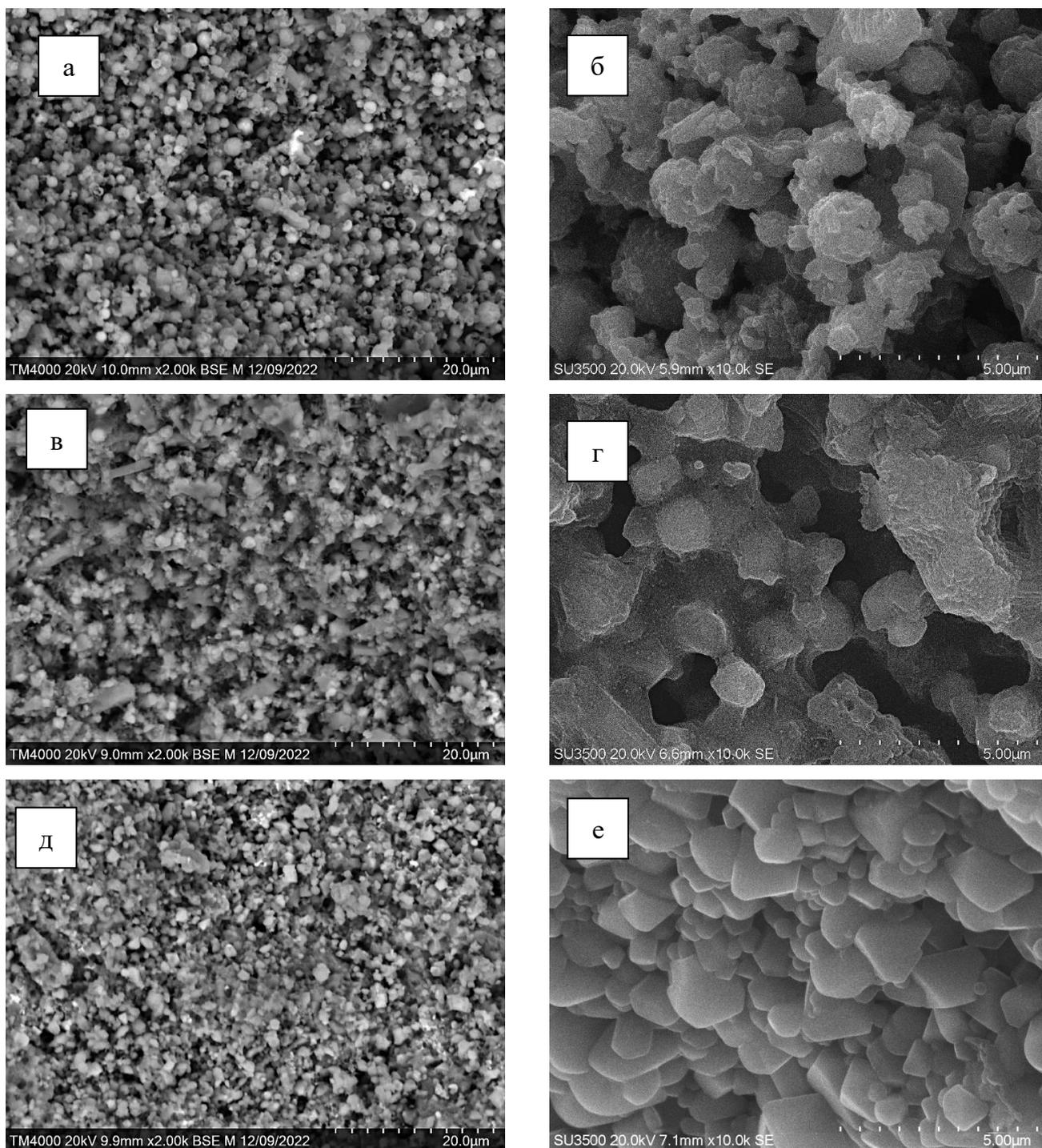
**Таблица 4.3** – Характеристики керамических материалов на основе узкой фракции дисперсных микросфер серии К

Наименование показателя	К-2		
	1000 °С	1100 °С	1200 °С
Коэффициент спекания	1,1	0,8	0,5
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3	1,9	3,2
Водопоглощение, %	43	22	2
Открытая пористость, %	33	27	4
Предел прочности при сжатии, МПа	21	57	82

СЭМ изображения срезов отражают микроструктуру образцов (рисунок 4.14). Образец, после высокотемпературной обработки при 1000 °С, оказался менее спеченным. По сравнению с ним образцы, отожженные при 1100 и 1200 °С, выглядят более консолидированными: микросферы слиплись между собой, образуя значительное количество перешейков между частицами, что привело к получению более компактных материалов. При повышении температуры спекания до 1200 °С в керамической матрице образовывались отдельные зерна крупного размера. Высокая прочность керамических образцов связана с образованием фазы ларнита (твердость по шкале Мооса 6). Ларнит является важным компонентом высокотехнологичных и керамических материалов [216, 217], жаростойких покрытий [218], присутствует в сульфоалюминатно-белитовых цементах [219].

Концентрация магнитной фазы в процессе высокотемпературного обжига дисперсных микросфер К-2 возросла на порядок с 2 до 21 мас. % (таблица 3.5, рисунок 4.9), что привело к получению высококонцентрированной магнитно-шпинелевой керамики. Полученные образцы керамических материалов были

подвергнуты дополнительным исследованиям: выполнено определение мёссбауровских параметров и магнитных характеристик



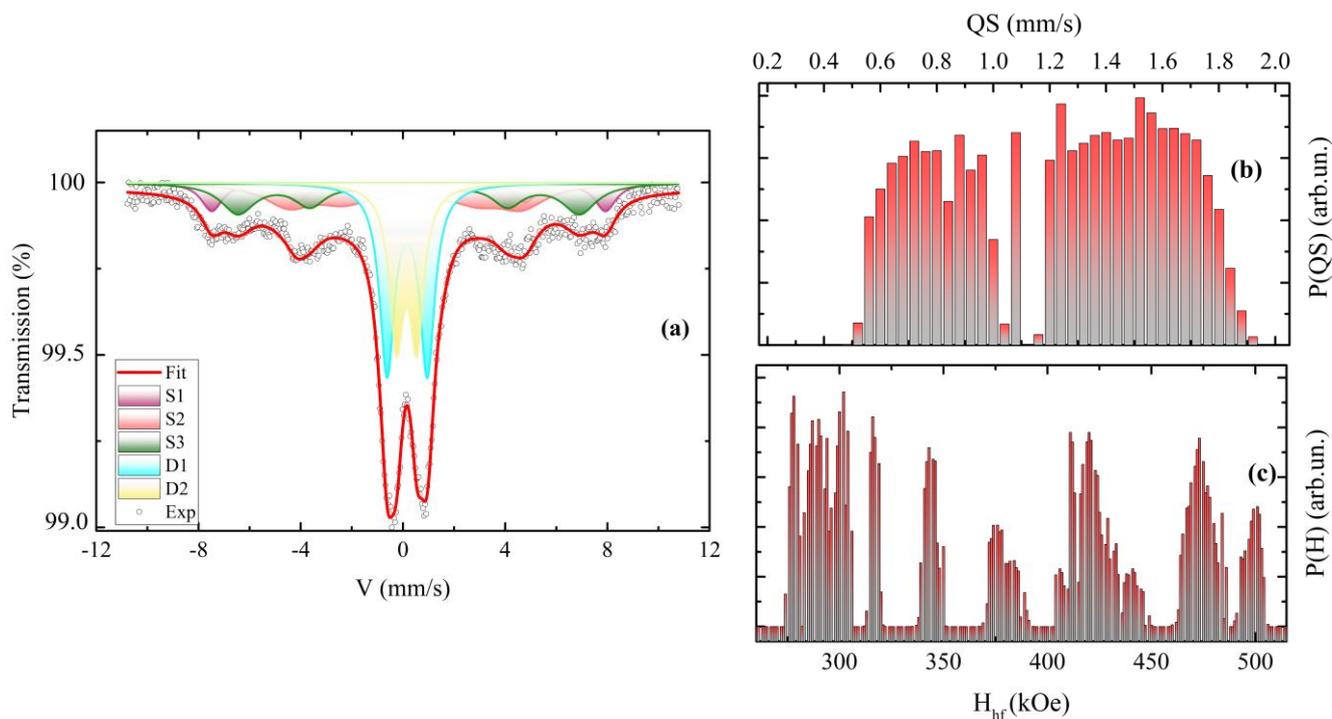
**Рисунок 4.14** – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер К-2 при температурах обжига:  
(а, б) – 1000 °С; (в, г) – 1100 °С; (д, е) – 1200 °С

Мессбауровские спектры исходного образца дисперсных микросфер К-2 и образца керамического материала, полученного при 1200 °С, были измерены при

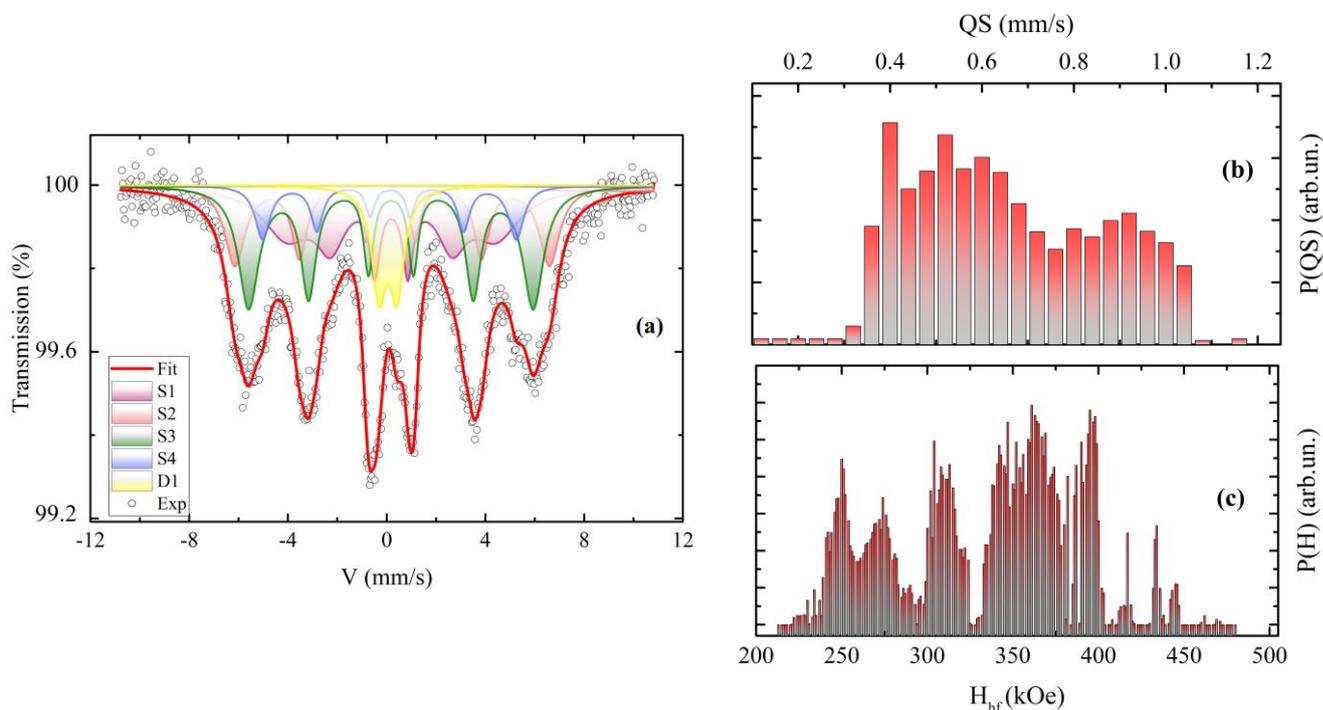
300 К, данные распределений квадрупольного расщепления  $P(QS)$  и сверхтонкого магнитного поля  $P(H)$  показаны на рисунке 4.15 и рисунке 4.16 соответственно. Распределения вероятностей квадрупольного расщепления  $P(QS)$  для обоих образцов представлены двумя плохо разделенными дублетами, которые могут соответствовать двум парамагнитным состояниям железа в образцах. Распределения  $P(H)$ , напротив, демонстрируют серию максимумов, которые соответствуют возможным положениям железа в магнитоупорядоченном состоянии. Отметим, что для исходного образца зависимость  $P(H)$  демонстрирует достаточно широкое распределение возможных магнитных состояний железа в образце. Это можно интерпретировать как присутствие сильно неупорядоченной магнитной фазы шпинели.

Наш анализ был взят за основу для методики подгонки с варьированием параметров всех сверхтонких взаимодействий. Найденные параметры приведены в таблице 4.4. Полученные данные свидетельствуют о том, что железо находится в высокоспиновом состоянии окисления  $3+$ . Кроме того, можно выделить тетраэдрическую (обозначенную в таблице 4.4 как А) и октаэдрическую (обозначенную в таблице 4.4 как В) координацию атомов железа. Согласно расчетам, секстеты S1 и S2 в исходном образце представляют собой атомы железа с октаэдрической координацией. Секстет S3 и оба дублета имеют изомерный сдвиг, соответствующий тетраэдрическим позициям железа.

В образце керамического материала секстеты S1 и S2 соответствуют октаэдрической (В) координации железа, тогда как секстеты S3 и S4 и дублет D1 демонстрируют изомерный сдвиг, соответствующий тетраэдрической (А) координации железа. Меньший изомерный сдвиг наблюдается для дублета D1 (0,163 мм/с), поэтому эти атомы железа также могут быть отнесены к дефектным позициям с вакансией атома кислорода. Аналогичная ситуация наблюдалась при исследовании магнитных микросфер [220].



**Рисунок 4.15** – Мессбауэровский спектр при 300 К исходного образца дисперсных микросфер К-2 с парциальными компонентами, отмеченными цветными областями (а); распределение квадрупольного расщепления (b); распределение сверхтонкого магнитного поля в экспериментальном спектре (с)



**Рисунок 4.16** – Мессбауэровский спектр при 300 К образца керамического материала, полученного при 1200 °С на основе фракции дисперсных микросфер К-2, с парциальными компонентами, отмеченными цветными областями (а); распределение квадрупольного расщепления (b); распределение сверхтонкого магнитного поля в экспериментальном спектре (с)

**Таблица 4.4** – Мессбауэровские параметры образцов при 300 К

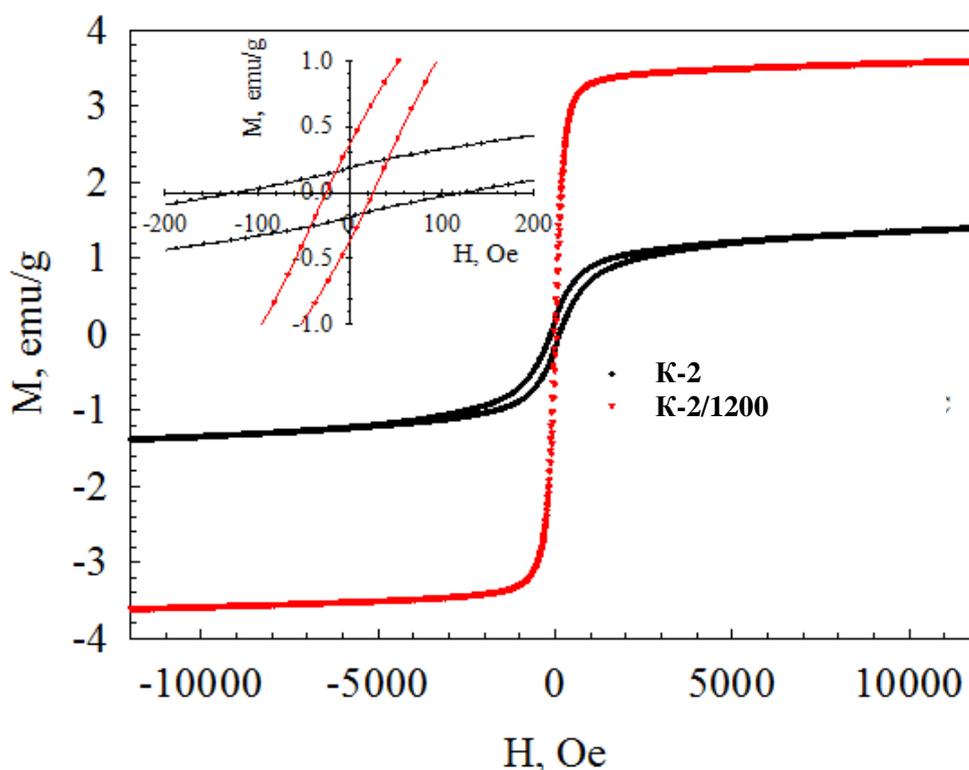
$\delta$  – химический сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe;  $H_{hf}$  – сверхтонкое магнитное поле на ядрах железа;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление;  $W$  – спектральная линия на полуширине;  $dW$  – уширение линии;  $A$  – относительный вклад компонента

	$\delta$ , mm/s $\pm 0,005$	$H_{hf}$ , kOe, $\pm 3$	$\Delta/2$ , mm/s $\pm 0,01$	$W$ , mm/s $\pm 0,01$	$dW$ , mm/s $\pm 0,01$	$A$ , % $\pm 3\%$	Origin
Исходная фракция дисперсных микросфер К-2 ( $\chi^2=1,128$ )							
S1	0,312	480	-0,18	0,80	0,20	12	Fe <sup>3+</sup> (B)
S2	0,353	425	0	0,79	0	20	Fe <sup>3+</sup> (B)
S3	0,291	283	-0,37	0,53	0,33	21	Fe <sup>3+</sup> (A)
D1	0,232	–	0,79	0,66	–	20	Fe <sup>3+</sup> (A)
D2	0,274	–	1,57	0,70	–	27	Fe <sup>3+</sup> (A)
Керамический материал, полученный при 1200 °С на основе фракции дисперсных микросфер К-2 ( $\chi^2=1,346$ )							
S1	0,302	264	0,00	0,16	2,20	29	Fe <sup>3+</sup> (B)
S2	0,300	396	0,14	0,39	0,60	20	Fe <sup>3+</sup> (B)
S3	0,284	359	0,00	0,39	0,63	31	Fe <sup>3+</sup> (A)
S4	0,239	320	-0,06	0,38	0,36	10	Fe <sup>3+</sup> (A)
D1	0,163	–	0,73	0,71	–	9	Fe <sup>3+</sup> (A)

Данные для магнитно-расщепленных секстетов показывают, что в керамическом образце атомы железа в структуре шпинели сильно замещены другими атомами. Это связано с существенно меньшими значениями сверхтонкого магнитного поля по сравнению с чистой железной шпинелью [221]. В исходном образце дисперсных микросфер относительная площадь магнитно-расщепленных секстетов составляла ~53%, что значительно меньше, чем в образце керамического материала. Тем не менее, следует отметить, что среднее сверхтонкое магнитное поле для керамического образца незначительно ниже.

Полевые зависимости намагниченности для исходной фракции дисперсных микросфер К-2 и образца керамического материала, полученного при 1200 °С,

измеренные при 300 К, показаны на рисунке 4.17. Видно, что гистерезисные кривые для этих двух образцов различаются. Основные параметры петель гистерезиса приведены в таблице таблица 4.5. Образец керамического материала, полученного при 1200 °С, показывает меньшее коэрцитивное поле  $H_C = 25$  Ое, по сравнению с исходной фракцией дисперсных микросфер, для которой  $H_C = 125$  Ое. Величина  $H_{CR}$  (магнитное поле, после приложения которого величина остаточной намагниченности обращается в ноль) и отношение  $H_{CR}/H_C$  также значительно уменьшились для керамического образца. Величины остаточной намагниченности  $M_R$  и намагниченности насыщению  $M_S$  приведенные к массе образца, напротив, увеличиваются после отжига, при этом отношение  $M_R/M_S$  уменьшается. Это может быть следствием изменения доменного состояния, а также межгранулярным взаимодействием при производстве керамики из исходного образца дисперсных микросфер [222-224].



**Рисунок 4.17** – Полевые зависимости намагниченности для исходной фракции дисперсных микросфер К-2 и образца керамического материала, полученного при 1200 °С на ее основе, измеренные при  $T = 300$  К

**Таблица 4.5** – Магнитные параметры образцов при 300 К

$H_C$  – коэрцитивное поле,  $M_R$  – остаточная намагниченность,  $M_S$  – намагниченность насыщения

Параметр	Исходная фракция дисперсных микросфер К-2	Керамический материал, полученный при 1200 °С на основе фракции дисперсных микросфер К-2
$H_C$ , Oe	125	25
$H_{CR}$ , Oe	1168	69
$H_{CR}/H_C$	9,344	2,76
$M_R$ , emu/g	0,185	0,366
$M_S$ , emu/g	1,136	3,450
$M_R/M_S$	0,163	0,106

Наряду с изменениями параметров петли гистерезиса, обращает на себя внимание и изменение формы петли после спекания. Так, форма петли гистерезиса исходной фракции характеризуется как “wasp-waisted” hysteresis loop, что не наблюдается для образца после термообработки. Проведённая процедура отжига при 1200 °С исходной фракции дисперсных микросфер привела к улучшению магнитных свойств полученного керамического материала с точки зрения уменьшения магнитной жёсткости. Такой подход может быть использован для получения недорогих магнитомягких материалов для применения в технике [225].

## ВЫВОДЫ

1. Впервые предложены и реализованы ключевые стадии процесса выделения фракций дисперсных микросфер со средним диаметром от 1 до 10 мкм из энергетических зол от сжигания каменных и бурых углей, включающие аэродинамическую классификацию и магнитную сепарацию.
2. Определено, что во фракциях дисперсных микросфер от сжигания каменного угля содержание макрокомпонентов оксидов кремния, алюминия и железа составляет 92-98, муллита – 3-21, кварца – 2-18, стеклофазы – 64-94 мас. %; во фракциях дисперсных микросфер от сжигания бурого угля – оксидов кальция, кремния, алюминия и железа – 80-89 мас. %, кристаллических кальцийсодержащих фаз – 35-49, стеклофазы – 41-51 мас. %.
3. Впервые установлено, что структурообразующими минеральными прекурсорами дисперсных микросфер  $PM_{10}$  летучих зол от сжигания каменного экибастузского угля являются  $NH_4$ -иллит, монтмориллонит и изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда «иллит – монтмориллонит», каменного кузнецкого угля – полевые шпаты и К-иллит, бурого канско-ачинского угля – полевые шпаты и комплексные Ca,Mg,Fe-гуматы.
4. Показано, что в процессе формирования стеклокерамических материалов на основе дисперсных микросфер летучих зол, полученных от сжигания каменных углей, при 1100 °С содержание муллита увеличивается до 16-40 мас. %, образуется кристобаллит и анортит в количестве 2-34 и 3-7 мас. % соответственно; при температуре 1200 °С в керамических материалах на основе дисперсных микросфер летучих зол от сжигания бурых углей образуются фазы ларнита, йелимита и тернесита в количестве 47, 15 и 4 мас. % соответственно, содержание Fe-шпинели увеличивается от 2 до 21 мас. %.
5. На основе фракций дисперсных микросфер методом прямого спекания получены стеклокерамические материалы с кажущейся плотностью 1,2-3,2 г/см<sup>3</sup>, открытой пористостью 0,4-52%, прочностью 5-159 МПа, кислотоустойчивостью до 99,9%, перспективные для создания технической керамики, микрофильтрационных мембран с жидкостной проницаемостью до 1194 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар) и коэффициентом задержания дисперсных микропримесей 0,98-0,99, магнитомягких композитов с величиной коэрцитивного поля 25 Ое.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комитет Государственной Думы по энергетике [Электронный ресурс]. URL: <http://komitet-energo.duma.gov.ru/novosti/391c8a7c-2c3e-4037-ae22-a0ac9cae562b> (дата обращения: 01.06. 2024).
2. Blissett, R.S. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash / R.S. Blissett, N. Rowson // Fuel. – 2012. – Vol. 97. – P. 1-23.
3. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – Москва: Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006 (М.: Типография "Наука" РАН). – 399 с.
4. Третьяков, Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1998 . – Т. 4, № 6. – С. 53-59.
5. Дятлова, Е.М. Химическая технология керамики и огнеупоров: тексты лекций: в 2 ч. Ч.1 / Е.М. Дятлова, Ю.А. Климош. – Минск: БГТУ, 2014. – 226 с.
6. Тажибаева, Д.М. Керамические материалы: учеб. пособие / Д.М. Тажибаева. – Рудный, РИИ, 2018. – 107 с.
7. Гаршин, А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. – Москва: Научтехлитиздат, 2003. – 380 с.
8. Рогов, В.А. Новые материалы в машиностроении: учеб. пособие / В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. – М.: РУДН, 2008. – 324 с.
9. Захаров, А.И. Конструирование керамических изделий: учеб. пособие / А.И. Захаров. – Москва: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, (Издат. центр ун-та), 2002. – 195 с.
10. Будников, П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров: учеб. пособие / под ред.: П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова. – М., Стройиздат, 1972. – 553 с.
11. Стрелов, К.К. Технология огнеупоров: учеб. пособие / К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М., «Металлургия», 1978. – 376 с.
12. <https://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599509320643.files/image301.gif>

13. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августиник. – Ленинград: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1975. – 591 с.
14. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики: учеб. пособие / под ред. И.Я. Гузмана. – Москва: Стройматериалы, 2003. – 493 с.
15. Балкевич В.Л. Техническая керамика: учеб. пособие / В.Л. Балкевич. – Москва: Стройиздат, 1984. – 256 с.
16. [https://studfile.net/html/909/141/html\\_QuF6qqJYgk.0poJ/img-p4jpr3.png](https://studfile.net/html/909/141/html_QuF6qqJYgk.0poJ/img-p4jpr3.png)
17. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери; пер. с англ. А.И. Рабухин, В.К. Яновский; под ред. П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова. – Москва: Стройиздат, 1967. – 499 с.
18. Шпирт, М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
19. Хзмалян, Д.М. Теория топочных процессов / Д.М. Хзмалян. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
20. Резников, М.И. Паровые котлы тепловых электростанций / М.И. Резников, Ю. М. Липов. – М.: Энергоиздат, 1981. – 238 с.
21. Wu, H. The effect of pressure on ash formation during pulverized coal combustion / H. Wu, G. Bryant, T. Wall // Energy and Fuels. – 2000. – Vol. 14, № 4. – P. 745-750.
22. Kutchko, B.G. Fly ash characterization by SEM-EDS / B.G. Kutchko, A.G. Kim // Fuel. – 2006. – Vol. 85, № 17-18. – P. 2537-2544.
23. Wang, Q. Interaction among inherent minerals during coal combustion and their impacts on the emission of PM<sub>10</sub>. 1. Emission of micrometer-sized particles / Q. Wang [et al.] // Energy and Fuels. – 2007. – Vol. 21, № 2. – P. 756-765.
24. Лебедев, В.Б. Комплексное использование угля / В.Б. Лебедев, В.А. Рубан, М.Я. Шпирт. – М.: Недра, 1980. – 239 с.
25. Юдович, Я.Э. Геохимия ископаемых углей / Я.Э. Юдович. – Л.: Наука, 1978. – 263 с.

26. Сокол, Э.В. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей / Э.В. Сокол [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 110 с.
27. Кизильштейн, Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизильштейн [и др.] – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
28. Vassilev, S.V. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior / S.V. Vassilev, C.G. Vassileva // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – P. 1490-1512.
29. Юдович, Я.Э. Неорганическое вещество углей / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 423 с.
30. Коробецкий, И.А. Генезис и свойства минеральных компонентов углей / И.А. Коробецкий, М.Я. Шпирт. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1988. – 227 с.
31. Штах, Э. Петрология углей / Э. Штах [и др.] пер. с англ., под ред. И.В. Еремина, Н.П. Гречишникова. – М.: Издательство «Мир», 1978. – 556 с.
32. Михайлов Ю.Л. Физико-химические исследования процессов выщелачивания микрокомпонентов золы от сжигания углей Экибастузского бассейна. Диссертация, Омск. 2001.
33. Шпирт, М.Я. Безотходная технология: Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых / М.Я. Шпирт; под ред. Б.Н. Ласкорина. – Москва: Недра, 1986. – 254 с.
34. Миронов, К.В. Справочник геолога-угольщика / К.В. Миронов. – Москва: Недра, 1991. – 363 с.
35. Вдовенко, М.И. Минеральная часть энергетических углей / М.И. Вдовенко. – Алма-Ата: Наука, 1973. – 256 с.
36. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Том 5, Книга 1 / редколлегия тома: М.В. Голицын, Л.Ф. Думлер, И.В. Орлов. – Недра, Москва, 1973. – 720 с.
37. Угольная база России. Том 2. Угольные бассейны и месторождения Сибири / под. ред. Череповского В.Ф. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2003. – 604 с.

38. Атлас верхнепалеозойских углей Кузнецкого бассейна / под. ред. И.Н. Звонарева. – Новосибирск: Издательство «Наука», Сибирское отделение, 1966. – 367 с.
39. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Том 8 / редколлегия тома: В.С. Быкадоров [и др.] – Недра, Москва, 1964. – 790 с.
40. Заворин, А.С. Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части канско-ачинских углей / А.С. Заворин [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 4. – С. 123-129.
41. Korbee, R. First line ash transformations of coal and biomass fuels during PF combustion / R. Korbee [et al.] // Energy and Fuels. – 2010. – Vol. 24, № 2. – P. 897-909.
42. Ninomiya, Y. Influence of coal particle size on particulate matter emission and its chemical species produced during coal combustion / Y. Ninomiya [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2004. – Vol. 85, № 8-10. – P. 1065–1088.
43. McLennan, A.R. Ash formation mechanisms during pf combustion in reducing conditions / A.R. McLennan [et al.] // Energy and Fuels. – 2000. – Vol. 14, № 1. – P. 150-159.
44. Sheng, C. Fine Ash formation during pulverized coal combustion – A comparison of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion versus air combustion / C. Sheng [et al.] // Energy and Fuels. – 2007. – Vol. 21, № 2. – P. 435-440.
45. Yu, D. Mechanisms of submicron and residual ash particle formation during pulverised coal combustion: A comprehensive review / D. Yu [et al.] // Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing. – 2005. – Vol. 13. – P. 467-482.
46. Liu, Y. Ash Formation from excluded minerals including consideration of mineral–mineral associations / Y. Liu, R. Gupta, T. Wall // Energy and Fuels. – 2007. – Vol. 21, № 2. – P. 461-467.
47. Энергетическая стратегия РФ на период до 2050 г. Распоряжение Правительства РФ от 12.04.2025 № 908-р [Электронный ресурс]. URL: <http://government.ru/docs/all/54754/> (дата обращения: 09.05.2025).

48. Дрожжин, В.С. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах-уноса тепловых электростанций / В.С. Дрожжин [и др.] // Химия твердого топлива. – 2008. – № 2. – С. 53-66.
49. Vassilev, S.V. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview / S.V. Vassilev, C.G. Vassileva // Energy and Fuels. – 2005. – Vol. 19, № 3. – P. 1084.
50. Heidrich, C. Coal combustion products: a global perspective - paper / C. Heidrich, H.-J. Feuerborn, A. Weir // World of coal ash conference (WOCA). 22-25 April 2013. Lexington, KY. – P. 1-17.
51. Shaheen, S.M. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements – A review / S.M. Shaheen, P.S. Hooda, C.D. Tsadilas // Journal of Environmental Management. – 2014. – Vol. 145. – P. 249-267.
52. Ahmaruzzaman, M. A review on the utilization of fly ash. Progress in energy and combustion / M. Ahmaruzzaman // Science. – 2010. – Vol. 36. – P. 327-363.
53. Yao, Z.T. A Comprehensive review on the applications of coal fly ash / Z.T. Yao [et al.] // Earth-Science Reviews. – 2015. – Vol. 141. – P. 105-121.
54. РД 34.09.603-88 Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями / И.Я. Залкиид, Н.П. Романова – ВТК им. Ф.Э. Дзержинского, Москва, 1988 – 23 с.
55. Yadav, V.K. Advances in the methods for recovery of ferrous, alumina and silica nanoparticles from fly ash waste / V.K. Yadav, M.H. Fulekar // Ceramics. – 2020. – Vol. 3, № 3. – P. 384-420.
56. Gollakota, A.R.K. Progressive utilization prospects of coal fly ash: A review / A.R.K. Gollakota, V. Volli, C.-M. Shu // Science of the Total Environment. – 2019. – Vol. 672. – P. 951–989.
57. Valentim, B. Undifferentiated inorganics in coal fly ash and bottom ash: calcispheres, magnesiocalcispheres, and magnesiaspheres / B. Valentim [et al.] // Minerals. – 2018. – Vol. 8. – P. 140.

58. ASTM standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete (C618-05). In: Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates, vol. 04.02. American Society for Testing Materials; 2005.
59. ГОСТ 25818-2017 Золо-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 20 с.
60. Vassilev, S.V. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes / S.V. Vassilev [et al.] // Fuel. – 2003. – Vol. 82, № 14. – P. 1793-1811.
61. Hower, J.C. Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review / J.C. Hower [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2017. – Vol. 179. – P. 11-27.
62. Vassilev, S.V. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates / S.V. Vassilev [et al.] // Fuel. – 2004. – Vol. 83, № 4. – P. 585-603.
63. Ngu, L. Characterization of ash cenospheres in fly ash from Australian power stations / L. Ngu, H. Wu, D. Zhang // Energy and Fuels. – 2007. – Vol. 21, № 6. – P. 3437-3445.
64. Goodarzi, F. Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal-fired power plants / F. Goodarzi, H. Sanei // Fuel. – 2009. – Vol. 88, № 2. – P. 382-386.
65. Fomenko, E.V. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk Coal / E.V. Fomenko [et al.] // Energy and Fuels. – 2013. – Vol. 27, № 9. – P. 5440-5448.
66. Fomenko, E.V. Characterization of fly ash cenospheres produced from the combustion of Ekibastuz coal / E.V. Fomenko [et al.] // Energy and Fuels. – 2015. – Vol. 29, № 8. – P. 5390-5403.
67. Ranjbar, N. Cenospheres: A review / N. Ranjbar, C. Kuenzel // Fuel. – 2017. – Vol. 207. – P. 1-12.

68. Sokol, E.V. Ferrospheres from fly ashes of Chelyabinsk coals: chemical composition, morphology and formation conditions / E.V. Sokol [et al.] // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81, № 7. – P. 867-876.
69. Vassilev, S.V. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent fly ash utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates / S.V. Vassilev [et al.] // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83. – P. 1563–1583.
70. Sharonova, O.M. Characterization of ferrospheres recovered from high-calcium fly ash / O.M. Sharonova [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2015. – Vol. 29, № 8. – P. 5404-5414.
71. Belviso, C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues / C. Belviso // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2018. – Vol. 65. – P. 109-135.
72. Fomenko, E.V. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres / E.V. Fomenko [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, № 20. – P. 9997-10000.
73. Fomenko, E.V. The composition, structure, and helium permeability of glass-crystalline shells of cenospheres / E.V. Fomenko, N.N. Anshits, A.G. Anshits // *Glass Physics and Chemistry*. – 2019. – Vol. 45. – P. 36–46.
74. Fomenko, E.V. Characterization of silicate glass/mullite composites base on coal fly cenospheres as effective gas separation membranes / E.V. Fomenko [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – P. 6913.
75. Golovko, A.K. Cracking of heavy oils using catalytic additives based on coal fly ash ferrospheres / A.K. Golovko [et al.] // *Catalysis in Industry*. – 2015. – Vol. 7, № 4. – P. 293-300.
76. Anshits, A.G. Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane / A.G. Anshits [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 524. – P. 192-199.
77. Kirik, N.P. Effect of HF modification on the catalytic properties of ferrospheres in the oxidative coupling of methane / N.P. Kirik [et al.] // *Kinetics and Catalysis*. – 2019. – Vol. 60. – P. 196-204.

78. Anshits, A.G. Detonation velocity of emulsion explosives containing cenospheres / A.G. Anshits [et al.] // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2005. – Vol. 41, № 5. – P. 591-598.
79. Fomenko, E.V. Perforated cenosphere-supported pH-sensitive spin probes / E.V. Fomenko [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2008. – Vol. 57, № 3. – P. 493-498.
80. Vereshchagina, T.A. Ni<sup>2+</sup>-zeolite/ferrosphere and Ni<sup>2+</sup>-silica/ferrosphere beads for magnetic affinity separation of histidine-tagged proteins / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Dalton Transactions: An International Journal of Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 45, № 4. – P. 1582-1592.
81. Vereshchagina, T.A. Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – Vol. 258. – P. 228-235.
82. Vereshchagina, T.A. ZrMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> coated microsphere glass supports derived from coal fly ash cenospheres as a novel sorbent for radionuclide trapping / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 7, № 1. – P. 102887.
83. Vereshchagina, T.A. Cenosphere-sourced hydrothermal synthesis of pollucite-analcime solid solutions as a low-temperature method to immobilize <sup>137</sup>Cs in a mineral-like form / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 532. – No. 152073.
84. Martinez–Tarazona, M.R. The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station / M.R. Martinez–Tarazona, D.A. Spears // *Fuel Processing Technology*. – 1996. – V. 47, № 1. – P. 79-92.
85. Moreno, N. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes / N. Moreno [et al.] // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84. – P. 1351-1363.
86. Lighty, J.S. Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health / J.S. Lighty, J.M. Veranth, A.F. Sarofim // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2000. – Vol. 50. – P. 1565-1618.

87. Riffault, V. Fine and ultrafine particles in the vicinity of industrial activities: a review / V. Riffault [et al.] // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45, № 21. – P. 2305-2356.
88. Gao X. Roles of inherent fine included mineral particles in the emission of PM<sub>10</sub> during pulverized coal combustion / X. Gao [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – P. 6783.
89. Wen, C. A CCSEM study on the transformation of included and excluded minerals during coal devolatilization and char combustion / C. Wen, X. Gao, M. Xu // *Fuel*. – 2016. – Vol. 172. – P. 96-104.
90. Buhre, B.J.P Fine ash formation during combustion of pulverised coal–coal property impacts / B.J.P. Buhre [et al.] // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85, № 2. – P. 185-193.
91. Xu, M. Coal combustion-generated aerosols: Formation and properties / M. Xu [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33, № 1. – P. 1681-1697.
92. Helble, J.J. Influence of char fragmentation on ash particle size distributions / J.J. Helble, A.F. Sarofim // *Combustion and Flame*. – 1989. – Vol. 76. – P. 183–196.
93. Srinivasachar, S. Mineral behavior during coal combustion 1. Pyrite transformations / S. Srinivasachar, J.J. Helble, A.A. Boni // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1990. – Vol. 16, № 4. – P. 281-292.
94. Yan, L. Fragmentation behavior of pyrite and calcite during high-temperature processing and mathematical simulation / L. Yan, R. Gupta, T. Wall // *Energy and Fuels*. – 2001. – Vol. 15, № 2. – P. 389–394.
95. Wen, C. Emission of inorganic PM<sub>10</sub> from included mineral matter during the combustion of pulverized coals of various ranks / C. Wen [et al.] // *Fuel*. – 2015. – Vol. 140. – P. 526-530.
96. Li, Z. Drying shrinkage prediction of paste containing meta-kaolin and ultrafine fly ash for developing ultra-high performance concrete / Z. Li // *Materials Today Communications*. – 2016. – Vol. 6. – P. 74-80.

97. Yu, J. Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash / J. Yu [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 147. – P. 510-518.
98. Li, J. Potential utilization of FGD gypsum and fly ash from a Chinese power plant for manufacturing fire-resistant panels / J. Li [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 95. – P. 910-921.
99. van der Merwe, E.M. Surface and bulk characterization of an ultrafine South African coal fly ash with reference to polymer applications / E.M. van der Merwe [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 317. – P. 73-83.
100. Phoo-ngernkham, T. The effect of adding nano-SiO<sub>2</sub> and Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature / T. Phoo-ngernkham [et al.] // *Material and Design*. – 2014. – Vol. 55. – P. 58-65.
101. Mucsi, G. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash / G. Mucsi [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. – 2015. – Vol. 143. – P. 50-58.
102. Hamzaoui, R. The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement / R. Hamzaoui [et al.] // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 90. – P. 29-37.
103. Fanghui, H. The differences among the roles of ground fly ash in the paste, mortar and concrete / H. Fanghui, W. Qiang, F. Jingjing // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 93. – P. 172-179.
104. Shaikh, F.U.A. Compressive strength and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concretes containing ultrafine fly ash (UFFA) / F.U.A. Shaikh, S.W.M. Supit // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 82. – P. 192-205.
105. Sharonova, O.M. Composition of high-calcium fly ash middlings selectively sampled from ash collection facility and prospect of their utilization as component of cementing materials / O.M. Sharonova [et al.] // *Fuel processing technology*. – 2010. – Vol. 91, № 6. – P. 573-581.

106. Kumar, S. Geopolymerisation behaviour of size fractioned fly ash / S. Kumar, F. Kristály, G. Mucsi // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – Vol. 26, № 1. – P. 24-30.
107. Zong, Y. Preparation of anorthite-based porous ceramics using high-alumina fly ash microbeads and steel slag / Y. Zong, Q. Wan, D. Cang // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 17 (B). – P. 22445-22451.
108. Yoon, S.-D. Characterization of wollastonite glass-ceramics made from waste glass and coal fly ash / S.-D. Yoon [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2013. – Vol. 29, № 2. – P. 149-153.
109. He, Y. Characterization of  $\alpha$ -cordierite glass-ceramics from fly ash / Y. He, W. Cheng, H. Cai // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – Vol. 120, № 1–3. – P. 265-269.
110. Wang, H. Synthesis of a ceramic tile base based on high-alumina fly ash / H. Wang [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 155. – P. 930-938.
111. Li, J.-H. Effect of  $V_2O_5$  on the properties of mullite ceramics synthesized from high-aluminum fly ash and bauxite / J.-H. Li [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 166. – P. 1535-1539.
112. Foo, C.T. Mineralogy and thermal expansion study of mullite-based ceramics synthesized from coal fly ash and aluminum dross industrial wastes / C.T. Foo [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 6. – P. 7488–7494.
113. Zhu, Jb. Microstructure and properties of mullite-based porous ceramics produced from coal fly ash with added  $Al_2O_3$  / Jb. Zhu, H. Yan // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2017. – Vol. 24. – P. 309-315.
114. Li, C. Preparation and characterization of mullite whisker reinforced ceramics made from coal fly ash / C. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 5. – P. 5613-5616.
115. Peng, F. Nucleation and crystallization of glass-ceramics from coal fly ash / F. Peng [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2005. – Vol. 280-283. – P. 1651-1654.

116. Chen, X. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent / X. Chen, A. Lu, G. Qu // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, № 2. – P. 1923-1929.
117. Bossert, J. Liquid phase sintering of dense and porous glass-ceramics from coal fly-ash and waste glass / J. Bossert [et al.] // *Science of Sintering*. – 2004. – Vol. 36, № 2. – P. 87-92.
118. Zeng, L. Preparation of porous glass-ceramics from coal fly ash and asbestos tailings by high-temperature pore-forming / L. Zeng [et al.] // *Waste Management*. – 2020. – Vol. 106. – P. 184-192.
119. Karayannis, V. Fired ceramics 100% from lignite fly ash and waste glass cullet mixtures / V. Karayannis [et al.] // *Journal of Building Engineering*. – 2017. – Vol. 14. – P. 1-6.
120. RU 2086517С1 Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий / Тацки Л.Н., Лохова Н.А., Гершанович Г.Л., Сеничак Е.Б. 1995г.
121. Fang, J. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash / J. Fang [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2011. – Vol. 80. – P. 585–591.
122. Fu, M. Waste recycling of coal fly ash for design of highly porous whisker-structured mullite ceramic membranes / M. Fu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39, № 16. – P. 5320-5331.
123. Wei, Z. High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports / Z. Wei, J. Hou, Z. Zhu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 683. – P. 474-480.
124. Zhu, L. Waste-to-resource preparation of a porous ceramic membrane support featuring elongated mullite whiskers with enhanced porosity and permeance / L. Zhu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, № 2. – P. 711-721.
125. Chen, M. Waste-to-resource strategy to fabricate highly porous whisker-structured mullite ceramic membrane for simulated oil-in-water emulsion wastewater treatment / M. Chen [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – P. 2098-2106.

126. Dong, Y. Recycling of fly ash for preparing porous mullite membrane supports with titania addition / Y. Dong [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 180. – P. 173-180.
127. Fan, W. Enhanced performance of fly ash-based supports for low-cost ceramic membranes with the addition of bauxite / W. Fan [et al.] // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – P. 711.
128. Cui, Z. Preparation of porous mullite ceramic supports from high alumina fly ash / Z. Cui [et al.] // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. – 2023. – Vol. 25. – P. 1120-1129.
129. Agarwal, A. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water / A. Agarwal [et al.] // *Journal Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 194. – P. 107475.
130. Malik, N. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures / N. Malik, V.K. Bulasara, S. Basu // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 6889-6898.
131. Zou, D. One step co-sintering process for low-cost fly ash based ceramic microfiltration membrane in oil-in-water emulsion treatment / D. Zou [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 210. – P. 511-520.
132. DeGuire, E.J. Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash / E.J. DeGuire, S.H. Risbud // *Journal of Materials Science*. – 1984. – Vol. 19. – P. 1760-1766.
133. Erol, M. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash / M. Erol, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Mericboyu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 153, № 1-2. – P. 418-425.
134. Angjusheva, B. Conversion of coal fly ash glass into glass-ceramics by controlled thermal treatment / B. Angjusheva, V. Jovanov, E. Fidanchevski // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 40, № 2. – P. 307-319.
135. Lin, B. Preparation of high performance mullite ceramics from high-aluminum fly ash by an effective method / B. Lin, S. Li, X. Hou, H. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 623. – P. 359-361.

136. Acar, I. Characterization of sintered class F fly ashes / I. Acar, M.U. Atalay // *Fuel*. – 2013. – Vol. 106. – P. 195-203.
137. Zeng, L. The sintering kinetics and properties of sintered glass-ceramics from coal fly ash of different particle size / L. Zeng [et al.] // *Results in Physics*. – 2019. – Vol. 15. – P. 102774.
138. Пис, М. Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash / М. Пис [et al.] // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82, № 3. – P. 331-336.
139. Игнатъев Г.В. Получение керамических материалов из золы уноса ТЭЦ / Г.В. Игнатъев, Д.А. Шушков, И.А. Перовский // *Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента*. Сыктывкар, 28–30 ноября 2017 г.
140. Фоменко, Е.В. Аэродинамическое выделение алюмосиликатных дисперсных узких фракций из летучей золы экибастузского угля и их характеристика / Е.В. Фоменко, Г.В. Акимочкина, А.Г. Аншиц // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2018. – No. 12, 1(78). – С. 156-164.
141. Акимочкина, Г.В. Аэродинамическое выделение дисперсных микросфер  $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10}$  из зол-уноса от сжигания бурых углей с целью получения новых материалов / Г.В. Акимочкина [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2022. – Т. 15, № 3. – С. 387-397.
142. ГОСТ 23148-98 (ИСО 3954-77). Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 12 с.
143. ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – 7 с.
144. ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. – М.: Стандартинформ, 2019. – 69 с.
145. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2. – P. 65-71.
146. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // *Journal of Applied Crystallography*. – 2004. – Vol. 37. – P. 743-749.

147. Derivative Difference Minimization Program DDM version 1.8 [Электронный ресурс]. URL: [http://www.icct.ru/Eng/Content/Persons/Sol\\_LA/DDM/DDM-eng.php](http://www.icct.ru/Eng/Content/Persons/Sol_LA/DDM/DDM-eng.php) (дата обращения 19.06.2022).
148. Thompson, P. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings // *Journal of Applied Crystallography*. – 1987. – Vol. 20, № 2. – P. 79-83.
149. ГОСТ Р 55661-2013 (ИСО 1171:2010). Топливо твердое минеральное. Определение зольности. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.
150. Glass, S.J. Ceramic Powder Compaction / S.J. Glass, K.G. Ewsuk // *MRS Bulletin*. – 1997. – Vol. 22, № 12. – P. 24-28.
151. ГОСТ 7025-91 Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. – М.: Стандартинформ, 2006. – 12 с.
152. ГОСТ 2409-2014 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.
153. ГОСТ 24409-80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 30 с.
154. ГОСТ Р 57606-2017. Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при нормальной температуре. – М.: Стандартинформ, 2017. – 24 с.
155. ГОСТ 473.1-2023 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кислотостойкости. – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 8 с.
156. Fomenko, E.V. Ceramic substrates for filtration membranes based on fine fly ash microspheres / E.V. Fomenko [et al.] // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2024. – Vol. 6, № 2. – P. 71-83.
157. Fomenko, E.V. Magnetic fractions of  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{2.5-10}$ , and  $\text{PM}_{10}$  from coal fly ash as environmental pollutants / E.V. Fomenko [et al.] // *ACS Omega*. – 2021. – Vol. 6, № 30. – P. 20076-20085.

158. Fomenko, E.V. Characterization and magnetic properties of sintered glass-ceramics from dispersed fly ash microspheres / E.V. Fomenko [et al.] // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9, № 7. – P. 177.
159. Anshits N.N. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia) / N.N. Anshits [et al.] // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89, № 8. – P. 1849-1862.
160. Fomenko, E.V. Narrow dispersed fractions of high-calcium fly ash produced from the pulverized combustion of Irsha-Borodinsky coal / E.V. Fomenko, G.V. Akimochkina, A.G. Anshits // *Thermal Engineering*. – 2019. – Vol. 66, № 8. – P. 560-568.
161. Fomenko, E.V. Separation of non-magnetic fine narrow fractions of PM<sub>10</sub> from coal fly ash, their characteristics and mineral precursors / E.V. Fomenko [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 33, № 4. – P. 3584-3593.
162. Акимочкина, Г.В. Характеристика продуктов аэродинамического разделения летучей золы от пылевидного сжигания угля Кузнецкого бассейна / Г.В. Акимочкина, О.А. Кушнерова, Е.С. Роговенко, Е.В. Фоменко // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2018. – Т. 11, № 2. – С. 197-210.
163. Kushnerova, O.A. Single-stage aerodynamic separation of fly ash from the pulverized combustion of Ekibastuz basin coal / O.A. Kushnerova [et al.] // *Solid Fuel Chemistry*. – 2018. – Vol. 52, № 3. – P. 188-200.
164. Lawson, M.J Iron-Rich Magnetic Coal Fly Ash Particles Induce Apoptosis in Human Bronchial Cells / M.J. Lawson [et al.] // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10. – P. 8368.
165. Blaha, U. Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies / U. Blaha [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42, № 36. – P. 8359-837.
166. Liu, Q. Environmental magnetism: Principles and applications / Q. Liu [et al.] // *Reviews of Geophysics*. – 2012. – Vol. 50, № 4. – P. 1-50.

167. Kapper, K.L. The use and misuse of magnetic methods to monitor environmental pollution in urban areas / K.L. Kapper [et al.] // *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. – 2020. – Vol. 72. – P. 1-44.
168. Raask, E. Cenospheres in pulverized-fuel ash / E. Raask // *Journal of the Institute of Fuel*. – 1968. – Vol. 43, № 332. – P. 339-344.
169. Bryers, R.W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels / R.W. Bryers, // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1996. – Vol. 22, № 1. – P. 29-120.
170. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла / Д. Шелби. – Москва: Мир, 2006. – 288 с.
171. Сизяков В.М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков / В.М. Сизяков // *Записки Горного института*. 2016. – Т. 217. – С. 102.
172. Vereshchagina T. A. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral-like aluminosilicate hosts for  $^{135,137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 437. – P. 11-18.
173. Fomenko, E.V. The composition and origin of  $\text{PM}_{1-2}$  microspheres in high-calcium fly ash from pulverized lignite combustion / E.V. Fomenko [et al.] // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – 5551.
174. Fomenko, E.V. Composition of individual microspheres in a finely dispersed fraction from fly ash after the combustion of powdered Ekibastuz coal / E.V. Fomenko [et al.] // *Solid Fuel Chemistry*. – 2020. – Vol. 54, № 2. – P. 91-98.
175. Fomenko, E.V. Composition of dispersed particles of fly ash and routes of  $\text{PM}_{10}$  formation from mineral components of lignite / E.V. Fomenko, G.V. Akimochkina, A.G. Anshits // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2024. – Vol. 32, № 6. – P. 883-891.
176. Sakurovs, R. Quantification of mineral matter in commercial cokes and their parent coals / R. Sakurovs, D. French, M. Grigore // *International Journal of Coal Geology*. – 2007. – Vol. 72. – P. 81-88.

177. Ward, C.R. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: An updated review / C.R. Ward // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – Vol. 165. – P. 1-27.
178. Кизильштейн, Л.Я. Литохимический метод оценки состава минеральных примесей в углях / Л.Я. Кизильштейн, С.В. Левченко, А.В. Наставкин // *Известия вузов. Геология и Разведка*. – 2000. – № 4. – С. 30-41.
179. Rosen, O.M. MINLITH – an experience-based algorithm for estimating the likely mineralogical compositions of sedimentary rocks from bulk chemical analyses / M.O. Rosen, A.A. Abbyasov, J.C. Tipper // *Computers & Geosciences*. – 2004. – Vol. 30. – P. 647–661.
180. Yu, D. Computer-controlled scanning electron microscopy (CCSEM) investigation on the heterogeneous nature of mineral matter in six typical Chinese coals / D. Yu [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – P. 468–476.
181. Liu, Y. Mineral matter–organic matter association characterisation by QEMSCAN and applications in coal utilisation / Y. Liu [et al.] // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84. – P. 1259-1267.
182. Anshits, N.N. Composition, structure, and formation routes of blocklike ferrospheres separated from coal and lignite fly ashes / N.N. Anshits [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – P. 3743.
183. Anshits, N.N. Composition–structure relationship and routes of formation of blocklike ferrospheres produced by pulverized combustion of two coal types / N.N. Anshits, E.V. Fomenko, A.G. Anshits // *ACS Omega*. – 2021. – Vol. 6, № 40. – P. 26004-26015.
184. Anshits, N.N. Structure–composition relationship of platelike ferrospheres in calcium-rich power plant ash / N.N. Anshits [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54, № 5. – P. 466-472.
185. Fomenko, E.V. Scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM–EDS) analysis of PM<sub>1-2</sub> microspheres located in coal char particles with different morphologies / E.V. Fomenko [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2020. – Vol. 34, № 7. – P. 8848-8856.

186. Linak, W.P. On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized-coal combustion / W.P. Linak [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. –2002. – Vol. 29, № 1. – p. 441-447.
187. Fix, G. The effect of combustion temperature on coal ash fine-fragmentation mode formation mechanisms / G. Fix [et al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 113. – P. 140-147.
188. Miller, S.F. Effect of the occurrence and composition of silicate and aluminosilicate compounds on ash formation in pilot-scale combustion of pulverized coal and coal-water slurry fuels / S.F. Miller, H.H. Schobert // *Energy and Fuels*. – 1994. – Vol. 8. – P. 1197-1207.
189. Zheng Q. Mineralogy and geochemistry of ammonian illite in intra-seam partings in Permo-Carboniferous coal of the Qinshui Coalfield, North China / Q. Zheng, Q. Liu, S. Shi // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – Vol. 153. – P. 111.
190. Zhao, Y. Transformation of aluminum-rich minerals during combustion of a bauxite-bearing Chinese coal / Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 182-190.
191. Бетехтин А. Г. Курс минералогии : учебное пособие / А. Г. Бетехтин. — М.: КДУ, 2007. – 721 с.
192. Минералы. Слоистые силикаты. Справочник. Том 4. Выпуск 2 / Ред. Чухров Ф.В. Москва: Наука, 1992. – 663 с.
193. Петрова В.В. Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезисе (силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды) / В.В. Петрова. – Москва: ГЕОС, 2005. – 247 с.
194. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной; АН УССР. Ин-т общей и неорганической химии. — Киев: Наукова думка, 1970. – 541 с.
195. Gao, X. Significant contribution of organically-bound Mg, Ca, and Fe to inorganic PM10 emission during the combustion of pulverized Victorian brown coal / X. Gao [et al.] // *Fuel*. – 2014. – Vol. 117, Part A. – P. 825-832.
196. Ma, Z. Mineral Transformation in Char and Its Effect on Coal Char Gasification Reactivity at High Temperatures, Part 1: Mineral Transformation in Char / Z. Ma [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2013. – Vol. 27, № 8. – P. 4545-4554.

197. Querol, X. The behaviour of mineral matter during combustion of Spanish subbituminous and brown coals / X. Querol, J. L. Fernandez Turiel, A. Lopez Soler // *Mineralogical Magazine*. – 1994. – Vol. 58 (390). – P. 119-133.
198. Wang, S. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review / S. Wang, C. Zhang, J. Chen // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2014. – Vol. 30, № 12. – P. 1208-1212.
199. Osborn E. F. Phase equilibrium diagrams of oxide systems / ed. by E. F. Osborn, A. Muan // *American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH, 1960*. – 204 p.
200. Galán-Arboledas, R.J. Ternary diagrams as a tool for developing ceramic materials from waste: relationship between technological properties and microstructure / R.J. Galán-Arboledas, M.T. Cotes-Palomino, C. Martínez-García // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – Vol. 26. – P. 35574–35587.
201. Fomenko, E.V. Characterization and magnetic properties of sintered glass-ceramics from dispersed fly ash microspheres / E.V. Fomenko [et al.] // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9, № 7. – P. 177.
202. Акимочкина, Г.В. Высокопрочная пористая керамика на основе дисперсных микросфер летучих зол и перлита / Г.В. Акимочкина [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2024. – Т. 17, № 3. – С. 339-349.
203. Fomenko, E.V. Ceramic substrates for filtration membranes based on fine fly ash microspheres / E.V. Fomenko [et al.] // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2024. – Vol. 6, № 2. – P. 71-83.
204. Акимочкина, Г.В. Определение сопротивления раздавливанию и кислотостойкости узких фракций микросфер летучих зол как основы композитных материалов / Г.В. Акимочкина, Е.С. Роговенко, Е.В. Фоменко // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2020. – Т. 13, № 2. – С. 189-200.
205. Morrell R. Handbook of properties of technical and engineering ceramics / R. Morrell // *The Stationery Office Books*. – London: HMSO, 1989. – 348 p.

206. Kaminskas, R. The Effect of Coal Ash on Synthesis and Properties of Tricalcium Silicate / R. Kaminskas, R. Kubiliūtė // *Materials Science (Medžiagotyra)*. – 2010. – Vol. 16, № 3. – P. 236-241.
207. Giergiczny, Z. Effect of some additives on the reactions in fly ASH- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  system / Z. Giergiczny // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. – Vol. 76. – P. 747-754.
208. Селиванов, Ю.В. Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырья / Ю.В. Селиванов [и др.] // *Magazine of Civil Engineering*. – 2012. – Vol. 3, № 29. – P. 35-40.
209. Кашеев, И.Д. Свойства и применение огнеупоров. Справочное издание / И.Д. Кашеев. – М., Теплотехник, 2004. – 354 с.
210. Strathmann, H. Introduction to membrane science and technology / H. Strathmann Wiley-VCH, Weinheim. Germany, 2011. – 498 p.
211. Baker, R.W. Membrane technology and applications / R.W. Baker. – England: John Wiley & Sons, Chichester, 2004. – 538 p.
212. Li, K. Ceramic membranes for separation and reaction / K. Li. – John Wiley & Sons, Chichester, England, 2007. – 545 p.
213. Arumugham, T. Recent developments in porous ceramic membranes for wastewater treatment and desalination: a review / T. Arumugham [et al.] // *Environmental Management*. – 2021. – Vol. 293. – P. 112925.
214. Gitis, V. Ceramic membranes: new opportunities and practical applications / V. Gitis, G. Rothenberg. – Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2016. – 403 p.
215. Abdullayev, A. Materials and applications for low-cost ceramic membranes / A. Abdullayev [et al.] // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – P. 105.
216. Gou, Z. Preparation and characterization of novel bioactive dicalcium silicate ceramics / G. Zhongru, C. Jiang, Z. Wanyin // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 25, № 9. – P. 1507-1514.

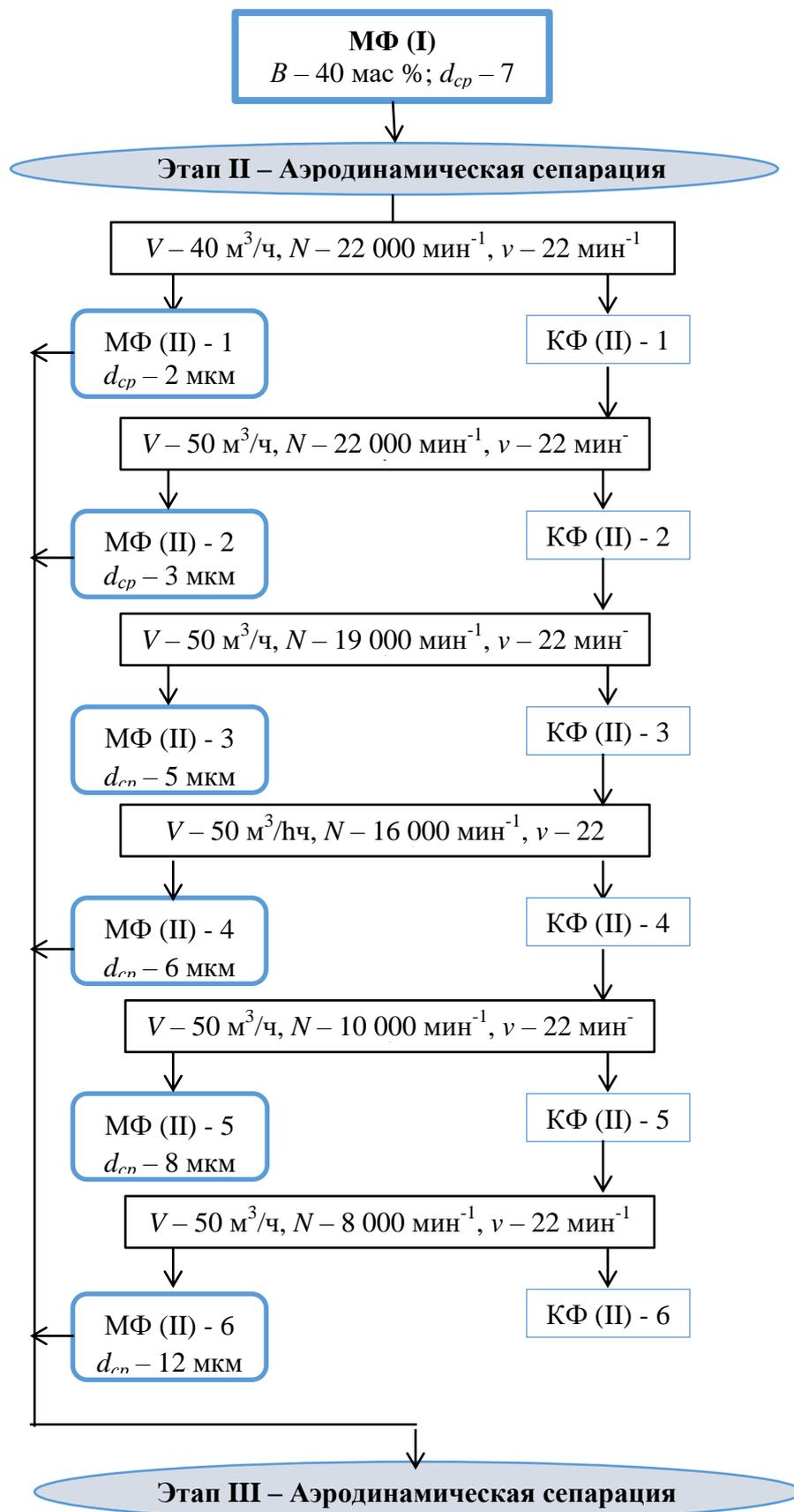
217. Venkatraman, S.K. Biomineralization, mechanical, antibacterial and biological investigation of larnite and rankinite bioceramics / S.K. Venkatraman [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. –2021. – Vol. 118. – P. 111466.
218. Jansen, F. Performance of dicalcium silicate coatings in hot-corrosive environment / F. Jansen [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 149, № 1. – P. 57-61.
219. Rungchet, A. Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash / A. Rungchet [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2017. –Vol. 83. – P. 10-19.
220. Bayukov, O.A. Mössbauer study of magnetic microspheres isolated from power plant fly ash / O.A. Bayukov [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 41. – P. 50-59.
221. Murray, P.J. Mössbauer studies in the spinel system  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  / P.J. Murray, J.W. Linnett // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1976. – Vol. 37, № 6. – P. 619-624.
222. De Boer, C.B. Unusual thermomagnetic behaviour of haematites: neoformation of a highly magnetic spinel phase on heating in air / C.B. De Boer, M.J. Dekkers // *Geophysical Journal International*. – 2001. – Vol. 144, № 2. – P. 481-494.
223. Na, J.G. Effects of cation distribution on magnetic properties in cobalt ferrite / J.G. Na, T.D. Lee, S.J. Park // *Journal of Materials Science Letters*. – 1993. – Vol. 12. – P. 961-962.
224. Hu, P. Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders / P. Hu [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322. – P. 173-177.
225. Mazaleyrat, F. Soft Magnetic Materials and Applications. pp 1435–1487 In: Coey, J.M.D., Parkin, S.S. (eds) *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*. Springer, Cham. 2021. – 1716 p.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность заслуженному деятелю науки РФ, доктору химических наук, профессору, заведующему лабораторией каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН Аншицу Александру Георгиевичу, научному руководителю кандидату химических наук, старшему научному сотруднику ИХХТ СО РАН Фоменко Елене Викторовне за важные замечания и поддержку при выполнении работы; Мазуровой Е., Антонову А., Соловьеву Л., Юмашеву В., Фадеевой Н., Добросмыслову С., Князеву Ю., Семенову С. за совместное проведение экспериментов и обсуждение результатов.

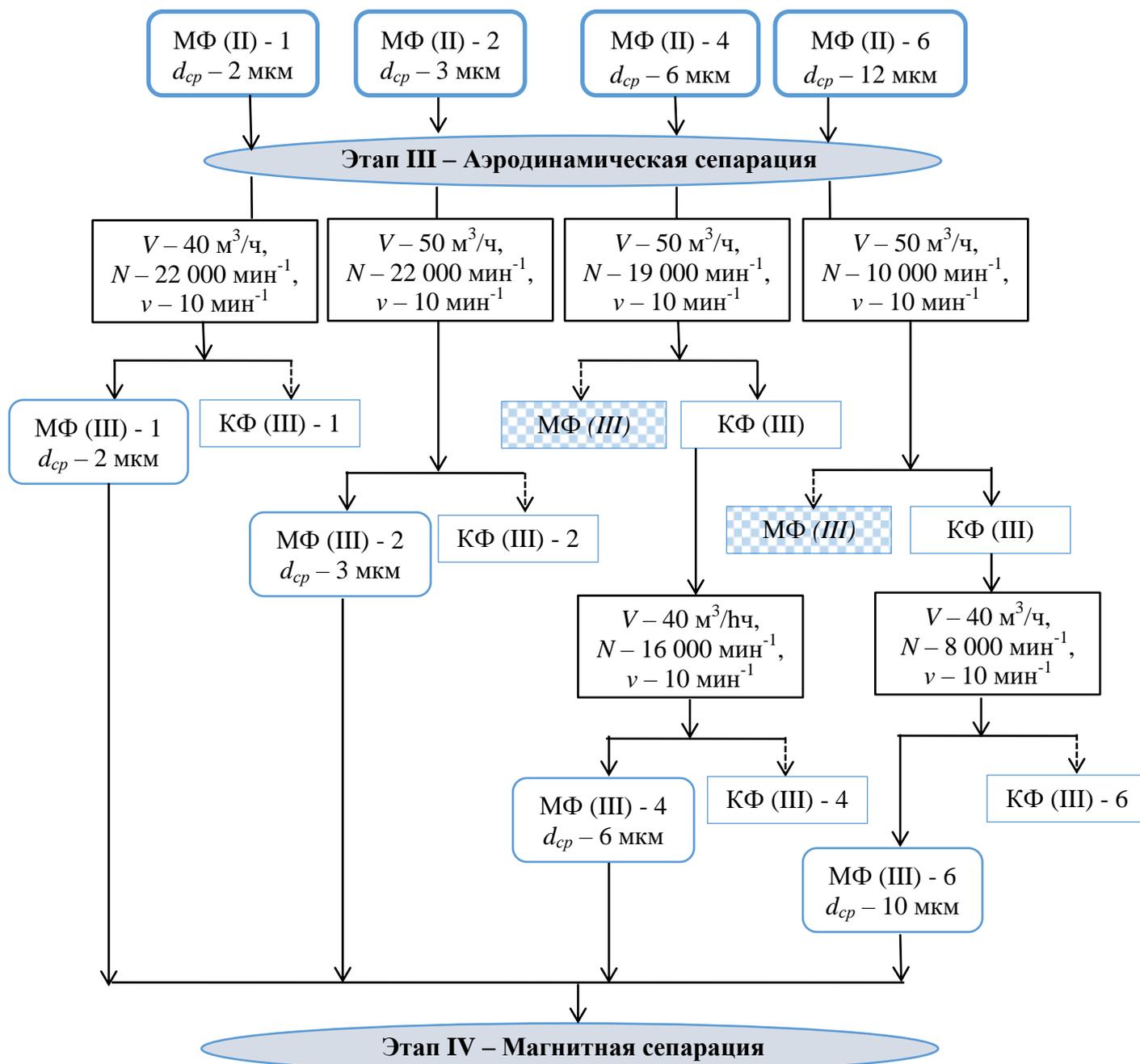
Приложение А  
(справочное)

Подробная блок-схема этапа II на рисунке 2.3 – Аэродинамическая сепарация  $V - 40-50$   
 $\text{м}^3/\text{ч}$ ,  $N - 22\ 000-8\ 000 \text{ мин}^{-1}$ ,  $\nu - 22 \text{ мин}^{-1}$



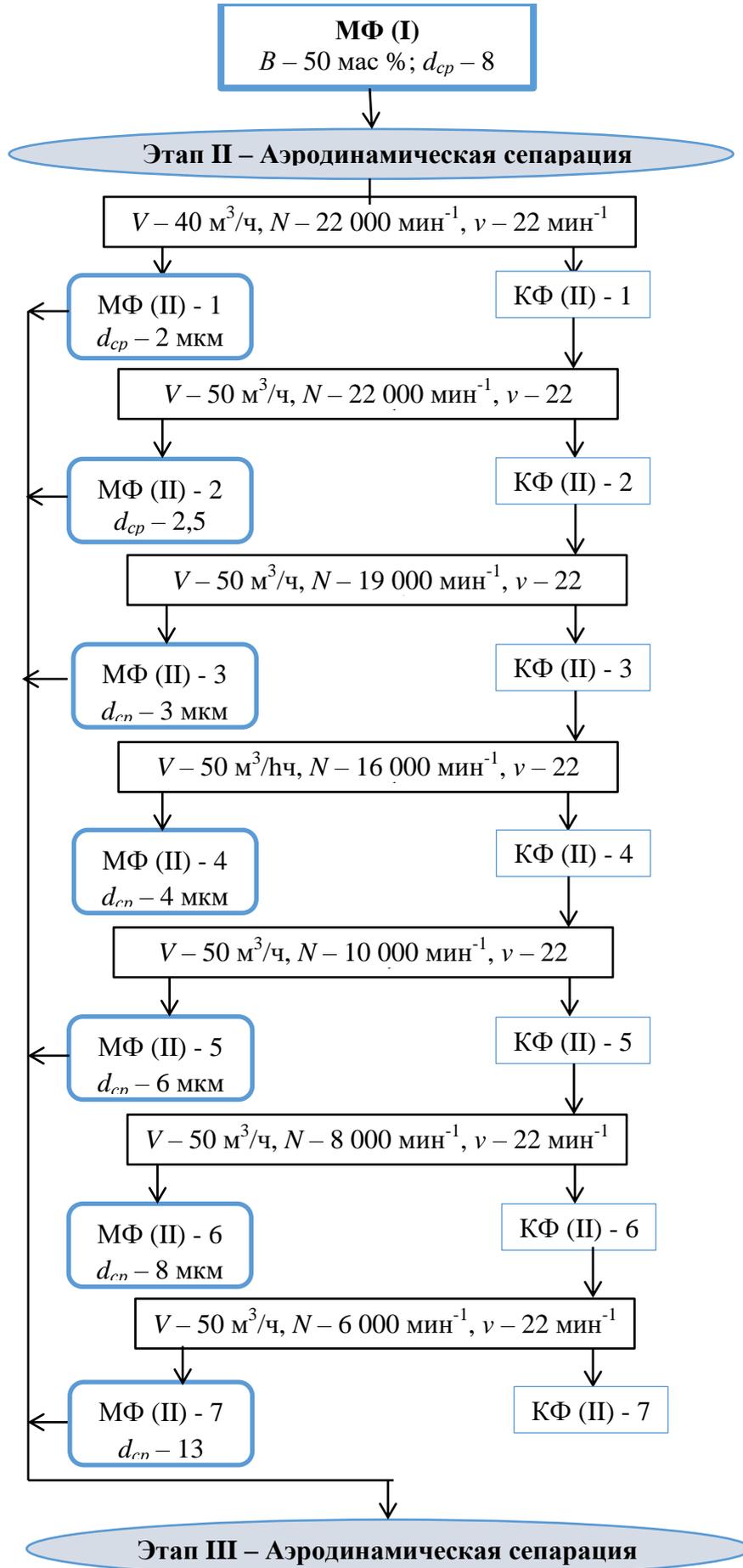
Приложение Б  
(справочное)

Подробная блок-схема этапа III на рисунке 2.3 – Аэродинамическая сепарация  
 $V - 40-50 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $N - 22\,000-8\,000 \text{ мин}^{-1}$ ,  $\nu - 10 \text{ мин}^{-1}$



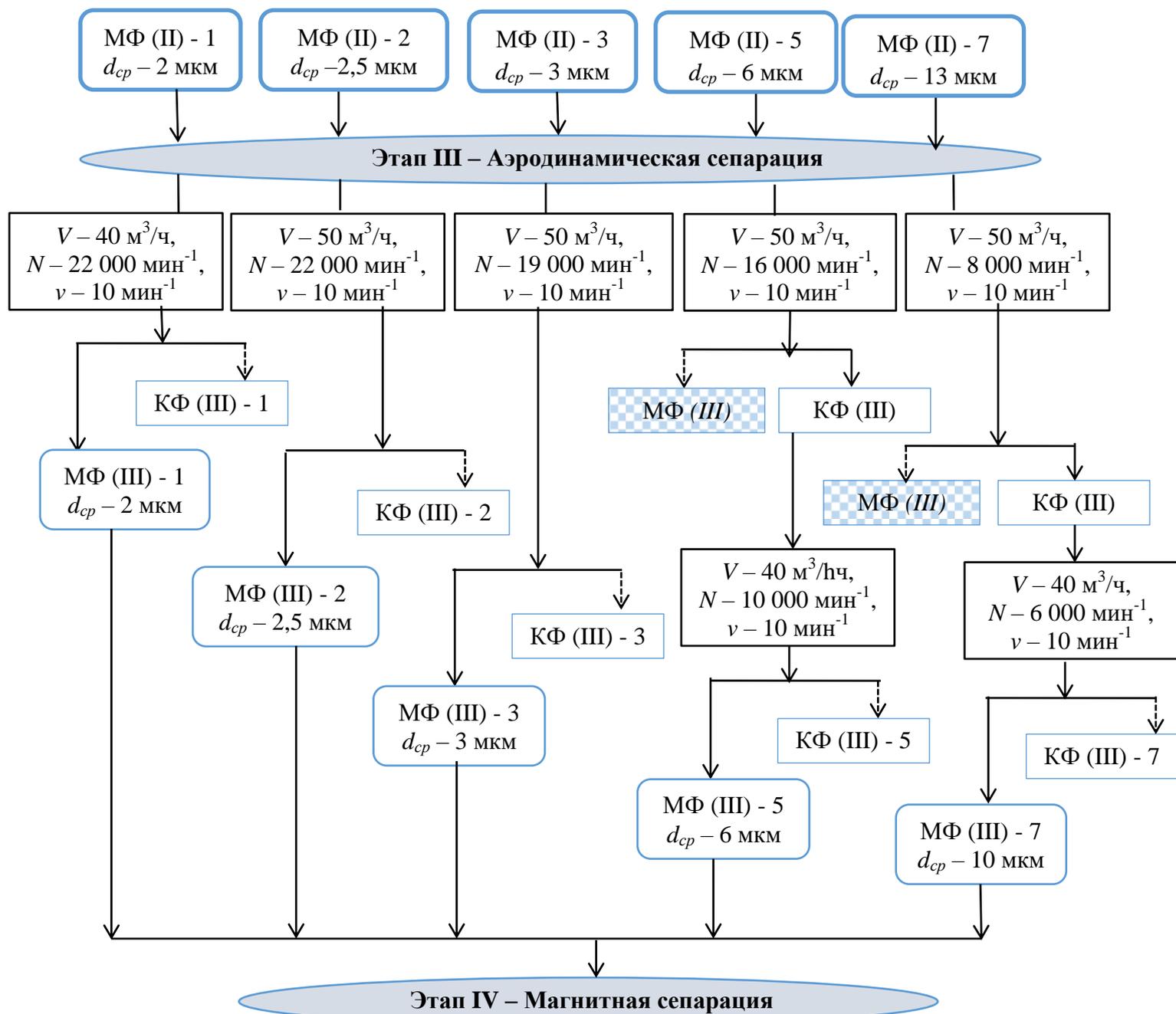
Приложение В  
(справочное)

Подробная блок-схема этапа II на рисунке 2.4 – Аэродинамическая сепарация  $V - 40-50$   
 $\text{м}^3/\text{ч}$ ,  $N - 22\ 000-6\ 000\ \text{мин}^{-1}$ ,  $v - 22\ \text{мин}^{-1}$



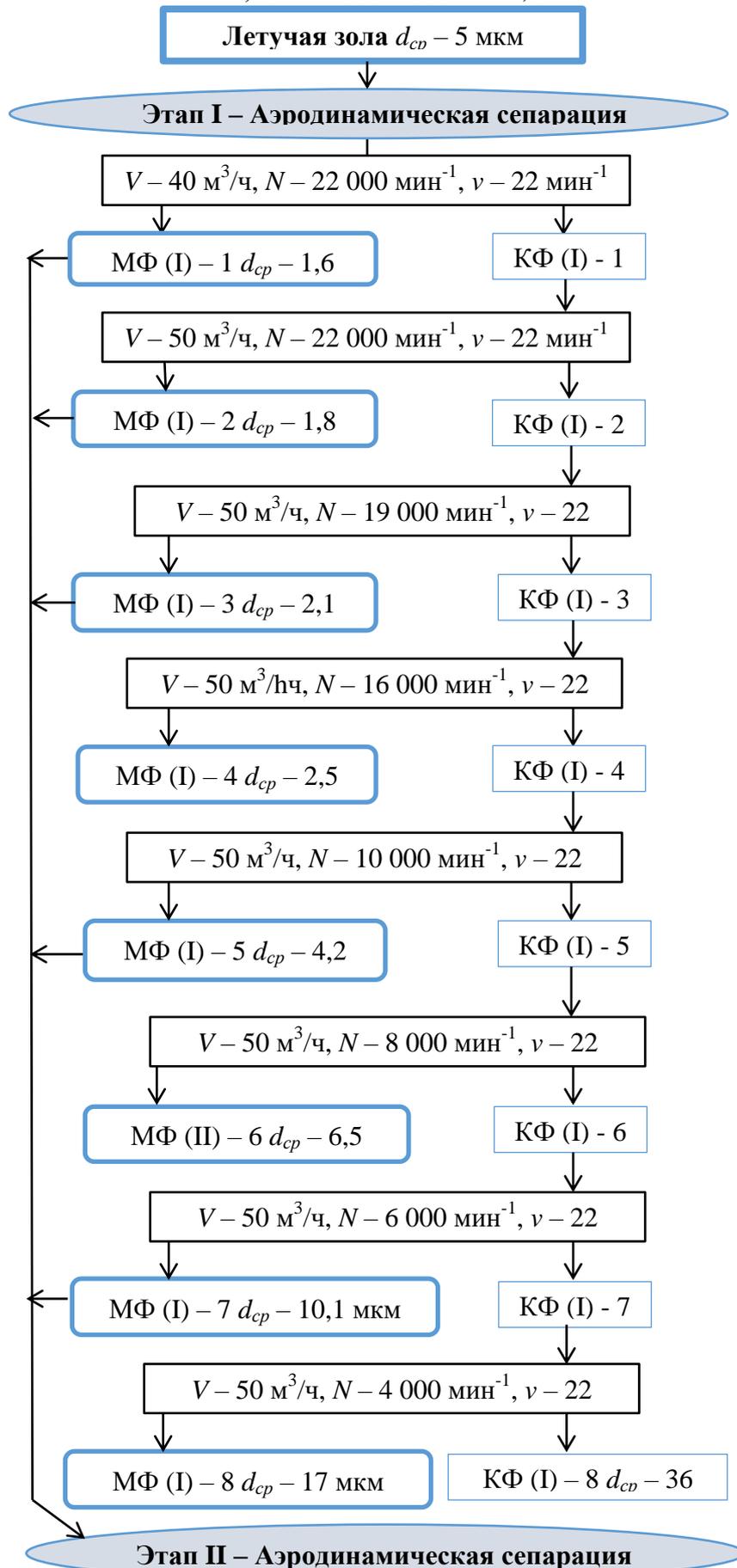
Приложение Г  
(справочное)

Подробная блок-схема этапа III на рисунке 2.4 – Аэродинамическая сепарация  
 $V - 40-50 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $N - 22\ 000-6\ 000 \text{ мин}^{-1}$ ,  $\nu - 10 \text{ мин}^{-1}$



Приложение Д  
(справочное)

Подробная блок-схема этапа I на рисунке 2.5 – Аэродинамическая сепарация  $V - 40-50$   
 $\text{м}^3/\text{ч}$ ,  $N - 22\ 000-4\ 000 \text{ мин}^{-1}$ ,  $\nu - 22 \text{ мин}^{-1}$



Приложение Е  
(справочное)

Подробная блок-схема этапа II на рисунке 2.5 – Аэродинамическая сепарация  
 $V - 40-50 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $N - 22\ 000-6\ 000 \text{ мин}^{-1}$ ,  $\nu - 10 \text{ мин}^{-1}$

