

На правах рукописи



Акимочкина Галина Валерьевна

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2025

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: **Фоменко Елена Викторовна**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Жереб Владимир Павлович**
доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», профессор кафедры металловедения и термической обработки металлов имени В. С. Биронта Института цветных металлов

Шичалин Олег Олегович
кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», научный сотрудник лаборатории ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «02» декабря 2025 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, на сайтах ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН <http://icct.ru/about/dissovet/dissertatsii-i-obyavleniya-o-zashchite/>.

Автореферат разослан « » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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%. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40% дисперсных частиц размером менее 10 мкм. 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 размолла, 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 микрофльтрационных 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 «Углекислотная химия 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 объема 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.

Объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Перечислены положения, выносимые на защиту. Описан личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены классификация керамических материалов, их строение и свойства, сырье для производства, приведены основные стадии керамической технологии. Рассмотрены характеристики

энергетических углей, обобщены и проанализированы термохимические преобразования минеральных компонентов углей в процессе сжигания и возможные маршруты образования компонентов летучих зол. Приведена классификация летучих зол и основные направления их использования. Сделан вывод о перспективности выделения дисперсных микросферических компонентов летучих зол, проведен анализ характеристик керамических материалов, полученных на основе летучих зол. Особое внимание в обзоре посвящено проблеме обращения с дисперсными частицам размером менее 10 мкм, их характеристикам и сферам применения. На основе анализа литературных данных сделаны выводы и определены основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены характеристики исходных зол, описаны методы исследования и методики проведения экспериментов.

Фракции дисперсных микросфер были выделены из летучих зол от промышленного пылевидного сжигания разных типов энергетических углей на тепловых электростанциях Российской Федерации. Характеристики распределения частиц по размеру и химический состав исходных зол представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исходных зольных продуктов селективного отбора

Сырьевой источник	Параметр, мкм			Химический состав, мас. %*								
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Рефтинская ГРЭС (серия Р)	4	32	86	1,45	63,10	28,06	6,45	0,94	0,55	0,30	0,51	0,09
Московская ТЭЦ-22 (серия М)	2	23	80	10,70	60,52	26,30	6,62	3,28	1,24	0,62	1,35	0,07
Красноярская ТЭЦ-2 (серия К)	1	3	14	3,30	22,26	7,67	13,86	41,58	8,49	0,25	0,50	5,12

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

Фракции микросфер макрокомпонентного состава [SiO₂–Al₂O₃–FeO] были получены из летучих зол класса F от сжигания углей Экибастузского и Кузнецкого бассейнов. В качестве сырья использовалась зола от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля марки СС в топках котлов ПК-39-2, П-57-2 и П-57-3 со средней температурой по высоте топки 1520-1550 °С (Рефтинская ГРЭС – серия Р); отбор проб золы был осуществлен с 1-го поля электрофилтра типа ЭГА. Также был использована зола-уноса от пылевидного сжигания каменного кузнецкого угля марки Т в топке котла ТПП-210А при температуре 1600-1650 °С

(Московской ТЭЦ-22 – *серия М*); отбор проб золы был осуществлен с 1-го поля электрофильтра типа ФТА.

Фракции микросфер макрокомпонентного состава $[\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}]$ были получены из высококальциевой летучей золы от сжигания угля Канско-Ачинского бассейна. В качестве сырья использовали золу-уноса класса С от сжигания бурого ирша-бородинского угля марки Б2 в котлоагрегате типа БКЗ-420 с температурой в топке 1400-1500 °С (Красноярская ТЭЦ-2 – *серия К*); отбор золы был осуществлен с 4-го поля электрофильтра типа УГ.

Выделение фракций дисперсных микросфер проводили по технологической схеме, включающей стадии аэродинамической классификации и магнитной сепарации. Аэродинамическое разделение было реализовано на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (*Hosokawa Alpine, Германия*) путем комбинации нескольких последовательных циклов классификации при различных режимах. Для извлечения из фракций магнитных компонентов и определения их содержания был использован метод мокрой магнитной сепарации с использованием неодимового магнита (NdFeB , $F = 24 \text{ lb}$).

Для выделенных фракций дисперсных микросфер были определены насыпная плотность, параметры распределения частиц по размеру, химический и фазовый составы. Насыпную плотность $\rho_{\text{нас}}$ определяли на автоматизированном уплотнителе «AutoTap» (*Quantachrome, США*) согласно ГОСТ 16190-70. Распределение частиц по размеру определяли на лазерном анализаторе MicroTec 22 (*Fritsch, Германия*). Химический состав, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия и серы, а также потери при прокаливании определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-2019, устанавливающего методики определения компонентов и нормы точности выполнения анализов. Фазовый состав определен с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда (РФА) на порошковом рентгеновском дифрактометре «X'Pert PRO MRD» (*PANalytical, Нидерланды*); содержания кристаллических фаз определены и уточнены методом минимизации производной разности. Исследование морфологии и состава индивидуальных микросфер проводили методом СЭМ-ЭДС с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ТМ-3000 (*Hitachi, Япония*), оснащенного системой микроанализа Quantax 70 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) Bruker XFlash 430H. Синхронный термический анализ (ДСК-ТГ) выполняли на установке Jupiter STA 449C с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403C (*Netzsch, Германия*).

С целью стабилизации химического состава фракции дисперсных микросфер подвергались отжигу от частиц несгоревшего углерода [ГОСТ Р 55661-2013], а отдельные образцы – кислотной обработке в смеси концентрированных азотной HNO_3 и соляной HCl кислот для удаления выщелачиваемых катионов. Получение стеклокерамических материалов осуществляли методом прямого спекания. Компактирование порошковых образцов выполняли путем холодного статического одноосного прессования при давлении 40, 50 и 100

МПа на лабораторном гидравлическом прессе Carver #4350 (*США*), обжиг – при 1000, 1100, 1150 и 1200 °С. Исследования структуры стеклокерамических материалов выполняли на сканирующем электронном микроскопе ТМ-4000 Plus (*Hitachi, Япония*). Для стеклокерамических материалов были определены следующие характеристики: коэффициент спекания, кажущаяся плотность [ГОСТ 7025-91], водопоглощение [ГОСТ 7025-91], открытая пористость [ГОСТ 2409-2014], предел прочности при сжатии [ГОСТ Р 57606-2017], кислотоустойчивость [ГОСТ 473.1-2023].

Исследование пористой структуры стеклокерамических материалов проводили на порометре Porolux 1000 (*Porometer, Бельгия*). Фильтрационное тестирование выполняли в лабораторной вакуумной установке на водной суспензии частиц микрокремнезема ($d_{cp} = 1,9$ мкм, 1 г/л). Концентрацию частиц в исходном растворе и фильтрате определяли фотометрическим методом на спектрофотометре Genesys 10S-Vis (*Thermo Scientific, США*).

Мёссбауэровские спектры были получены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем (*Россия*) в геометрии пропускания с радиоактивным источником $Co^{57}(Rh)$. Магнитные измерения выполнены на вибрационном магнетометре LakeShore VSM 8604 (*США*) при комнатной температуре в постоянном магнитном поле 0-15 000 Э с шагом 50 Э.

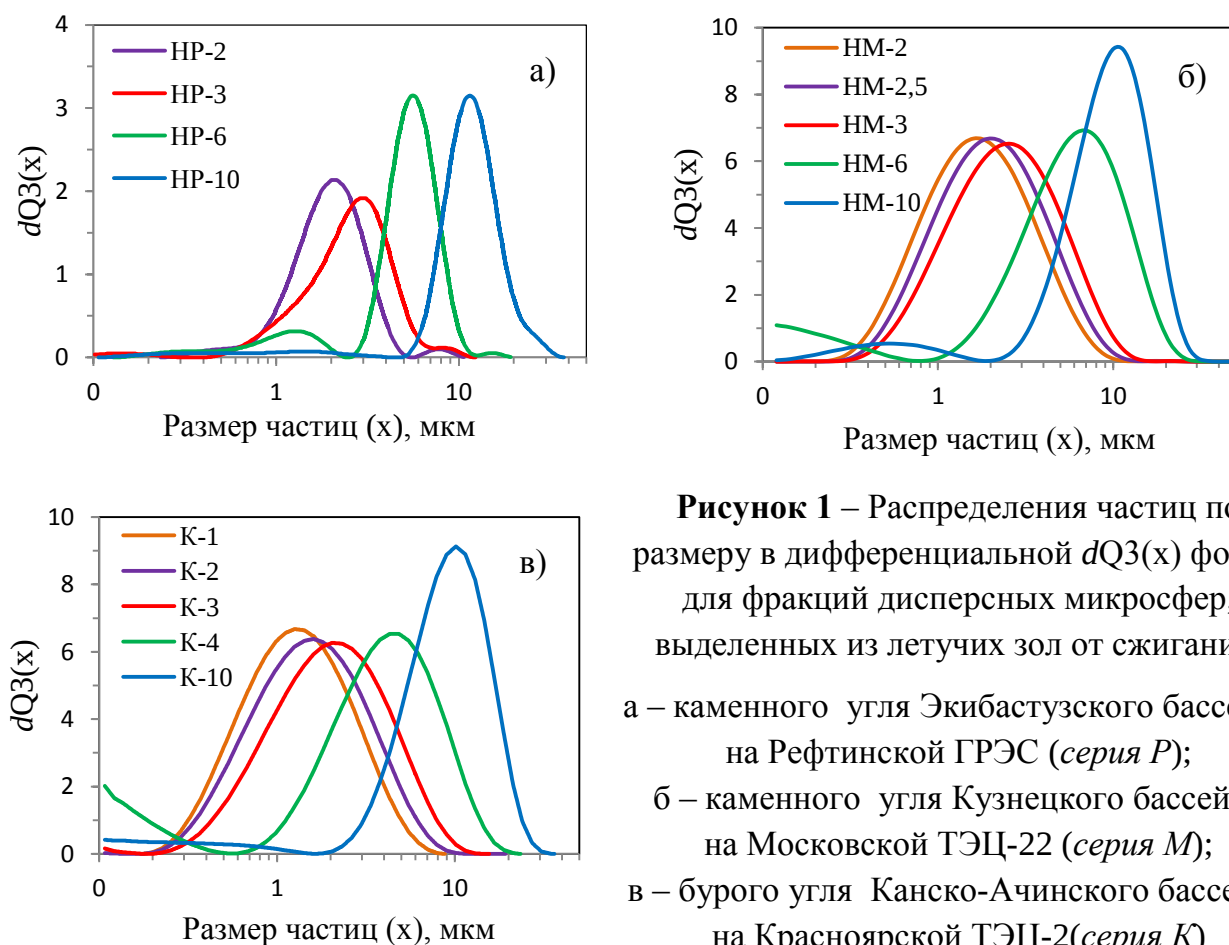
В третьей главе изложена основа аэродинамического разделения летучих зол на фракции с требуемым размером частиц и определенным составом, приведены результаты исследования их состава и строения, в том числе на уровне индивидуальных глобул.

В результате комбинации различных режимов аэродинамического разделения из энергетических зол были выделены фракции дисперсных микросфер макрокомпонентного состава $[SiO_2-Al_2O_3-FeO]$ и $[CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO]$ со средним диаметром d_{cp} в интервале до 2,5 мкм ($PM_{2.5}$) и от 2,5 до 10 мкм (PM_{10}). Округленное до целого числа значение d_{cp} указано цифрой в маркировке полученных образцов. Из летучей золы от сжигания каменных углей Экибастузского бассейна (*серия Р*) были получены немагнитные фракции НР-2, НР-3, НР-6, НР-10, каменных углей Кузнецкого бассейна (*серия М*) – НМ-2, НМ-2,5, НМ-3, НМ-6, НМ-10; из бурых углей Канско-Ачинского бассейна (*серия К*) фракции К-1, К-2, К-3, К-4, К-10.

Выполнена детальная характеристика выделенных фракций. Установлено, что значение насыпной плотности фракций с ростом d_{cp} увеличивается, находясь в интервале 0,90-1,07 г/см³ для *серии Р*, 0,80-1,24 г/см³ – для *серии М* и 0,89-1,50 г/см³ – для *серии К*. Кривые распределения частиц по размерам демонстрируют узкие диапазоны (рис. 1); фракции представлены абсолютным большинством частиц сферической формы (рис. 2).

Основными компонентами химического состава немагнитных фракций *серии Р* и *серии М* являются оксиды кремния и алюминия: содержания SiO_2 и Al_2O_3 изменяются в интервале 65-71, 23-28 и 59-63, 25-27 мас. % соответственно, а их сумма составляет 85-95 мас. %. 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* является высокое содержание CaO – 34-43 мас. %, к другим макрокомпонентам относятся SiO_2 – 15-34, Fe_2O_3

– 13-16, Al_2O_3 – 8-10 мас. %, что в сумме составляет 80-89 мас. %; в мелкой фракции с d_{cp} до 2,5 мкм установлено высокое содержание серы: SO_3 – 5-10 мас. %.



В фазовом составе фракций дисперсных микросфер 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 термохимические превращения минеральных форм протекают не до конца.

Среди основных кристаллических фаз фракций макрокомпонентного состава $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ определены муллит и кварц, доля которых больше в микросферах *серии Р* – 17-21 и 10-18 мас. % соответственно; во фракциях *серии М* содержание этих фаз составляет 2-4 мас. %. Идентифицированная фаза муллита является продуктом термохимического превращения алюмосиликатных минералов, фаза кварца представляет собой минерал исходного угля. Основными кристаллическими фазами фракций макрокомпонентного состава $[\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ *серии К* являются кальций-содержащие соединения, представляющие собой продукты превращения органоминеральных соединений бурого угля – комплексных Ca, Fe, Mg -гуматов. Это трехкальциевый алюминат, алюмозамещенный феррит кальция, сульфат, карбонат, гидроксид и оксид кальция, что в сумме составляют

около половины всего состава – 35-49 мас. %. Содержание других кристаллических фаз составляет: оксид магния – 5-7, кварц – 2-7, железосодержащая шпинель – 2-3 мас. %.

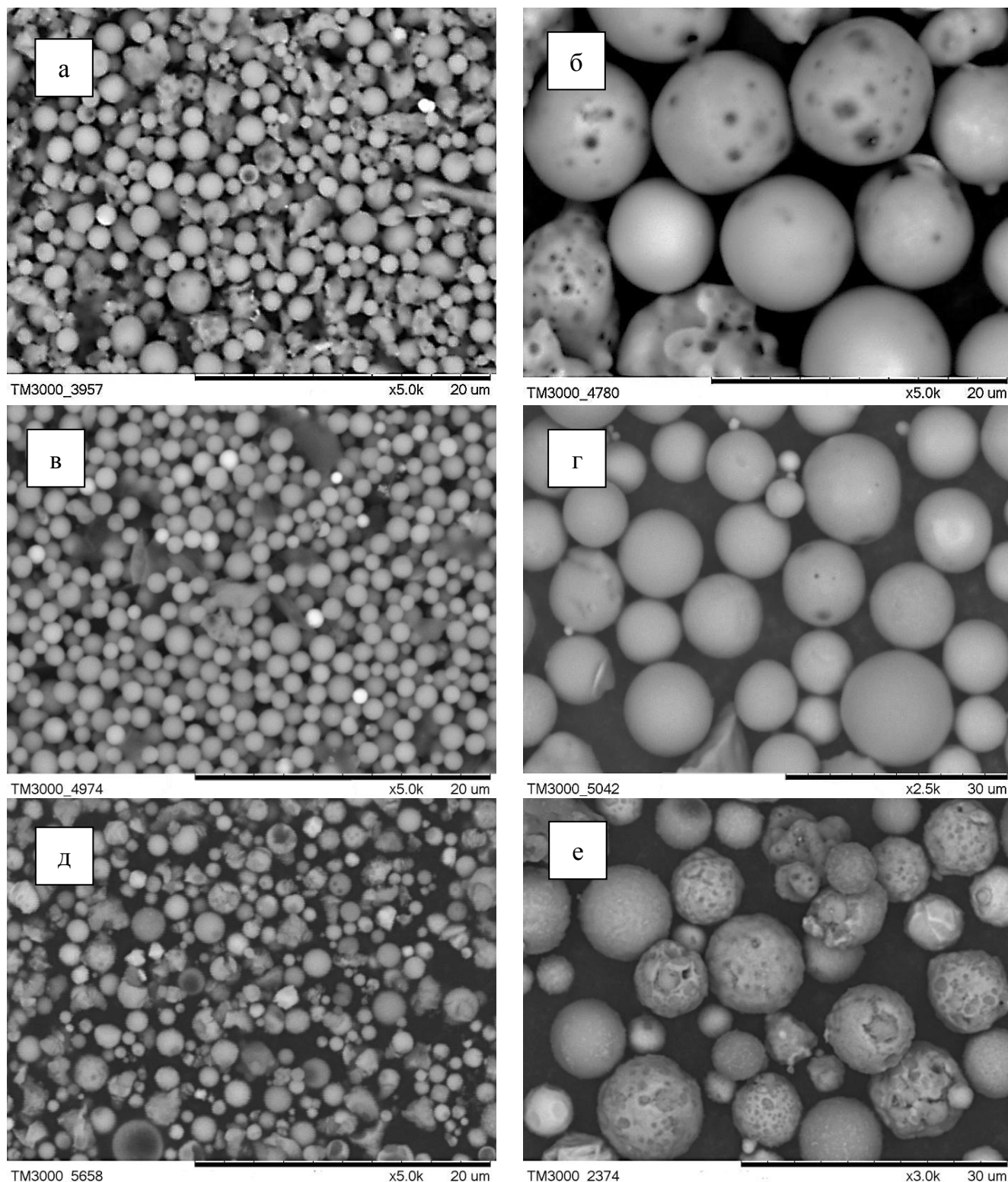


Рисунок 2 – СЭМ изображения фракций дисперсных микросфер
серии *P*: а – HP-2, б – HP-10; серии *M*: в – HM-2, г – HM-10; серии *K*: д – K-2, е – K-10

В крупных фракциях дисперсных микросфер серии *P* наблюдается повышенное содержание Al_2O_3 и фазы муллита, серии *M* – рост содержания SiO_2 и фазы кварца (рис. 3). Для фракций серии *K* с увеличением размера наблюдается рост содержания SiO_2 и фазы кварца, уменьшение Al_2O_3 и Са-содержащих фаз (рис. 4).

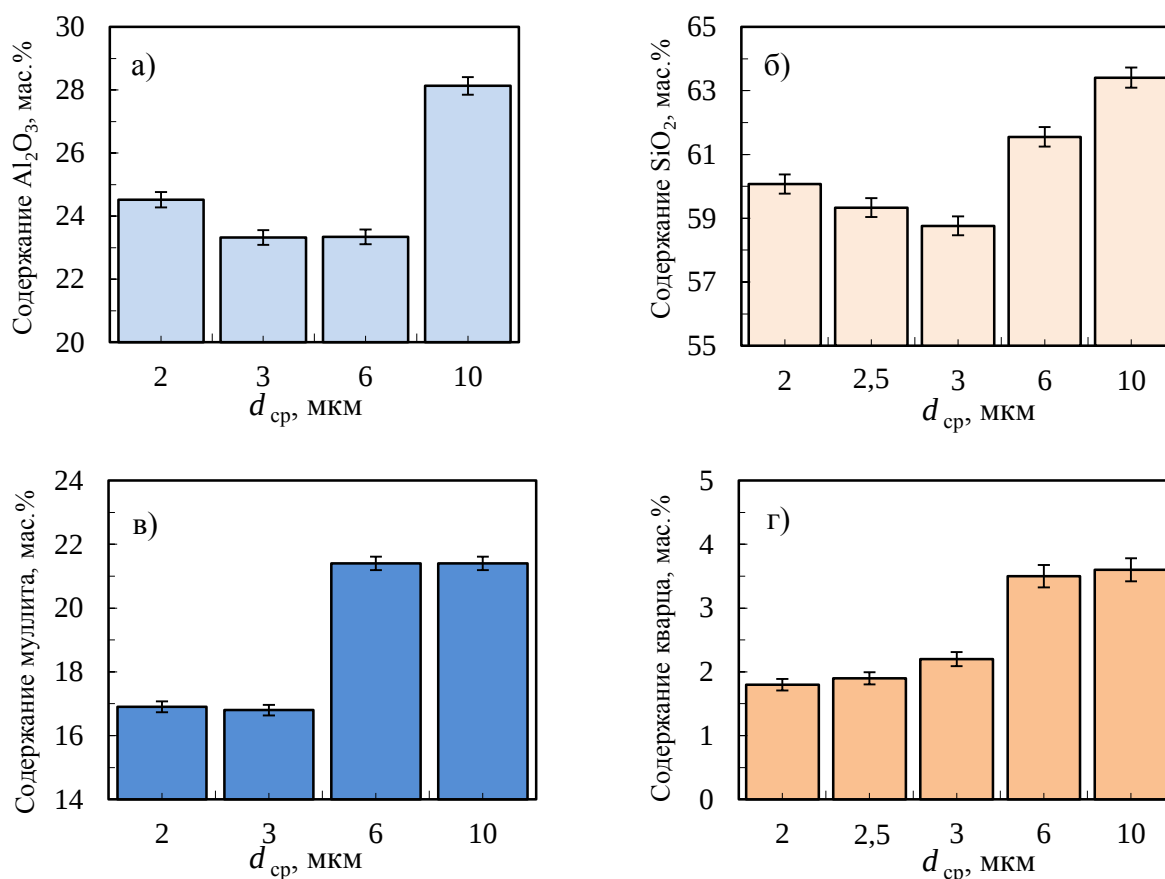


Рисунок 3 – Содержания отдельных компонентов химического и фазового состава во фракциях дисперсных микросфер: а, в – серия *P*; б, г – серия *M*

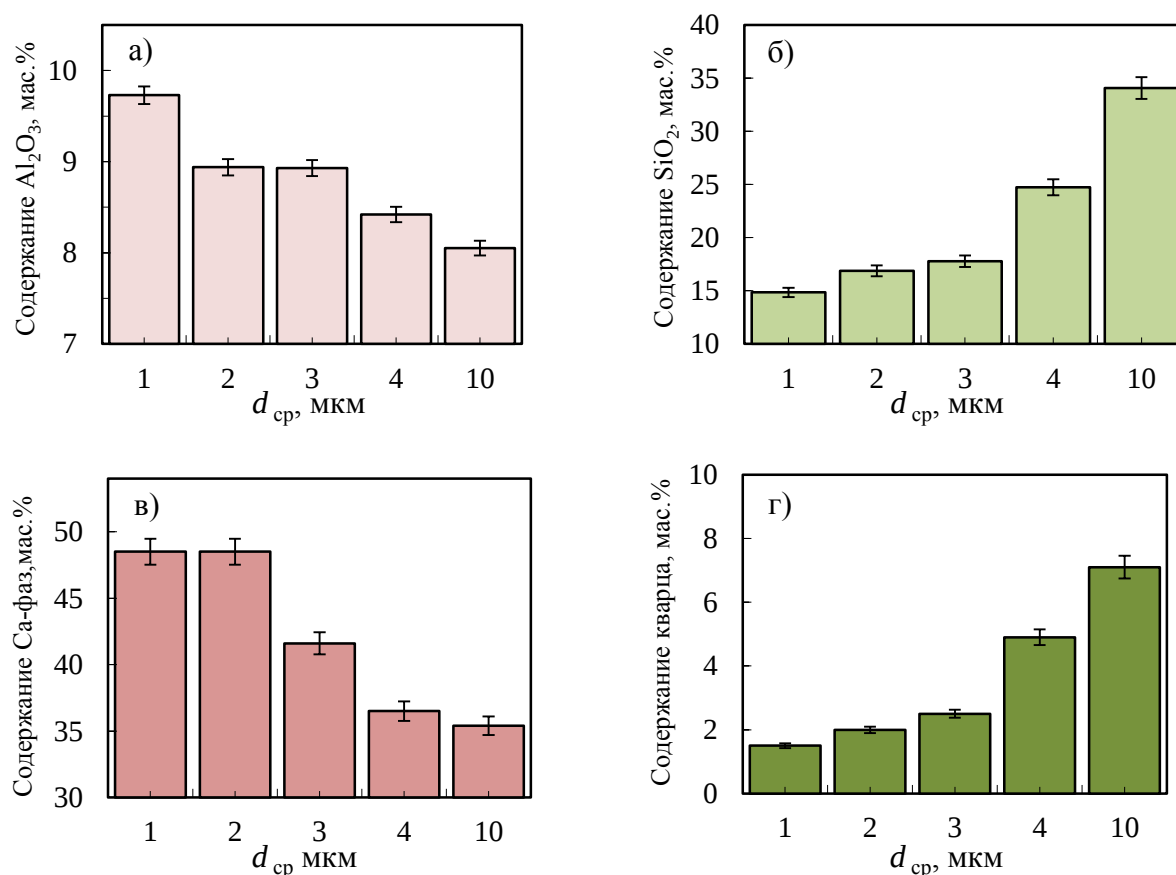


Рисунок 4 – Содержания отдельных компонентов химического и фазового состава во фракциях дисперсных микросфер серии *K*

Для определения минеральных прекурсоров, термохимические превращения которых приводят к образованию дисперсных зольных частиц, выполнено систематическое исследование брутто-составов более 500 индивидуальных микросфер размером 1-2 мкм фракций НР-2, НМ-2 и К-1 (рис. 5).

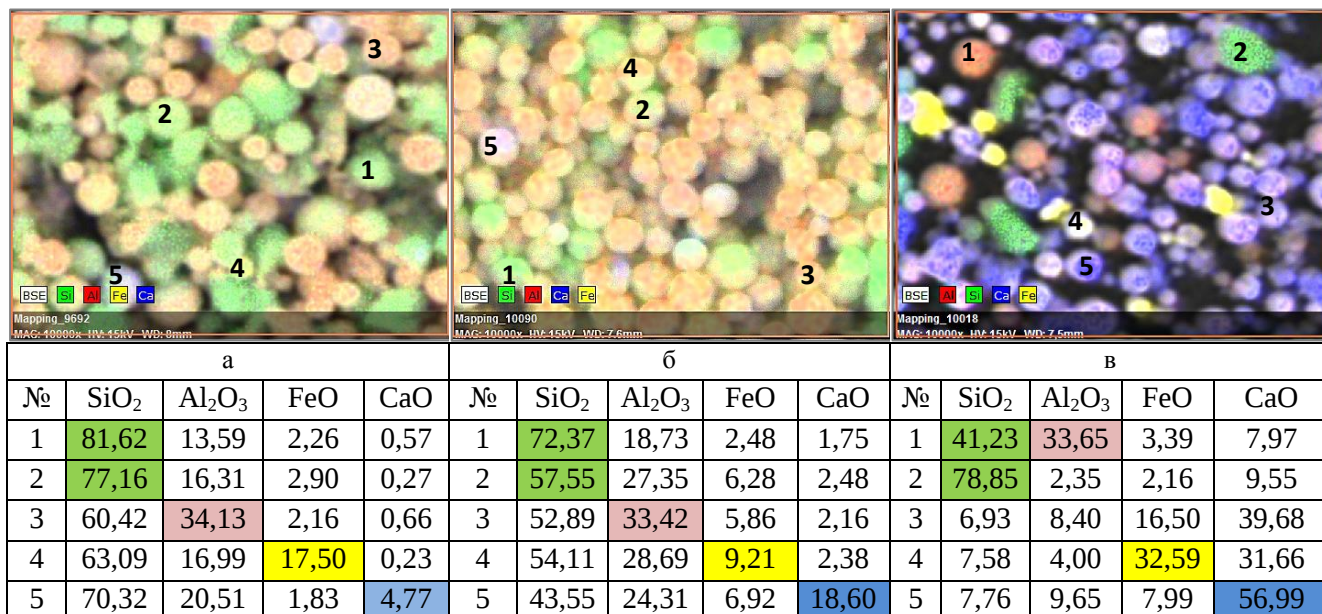


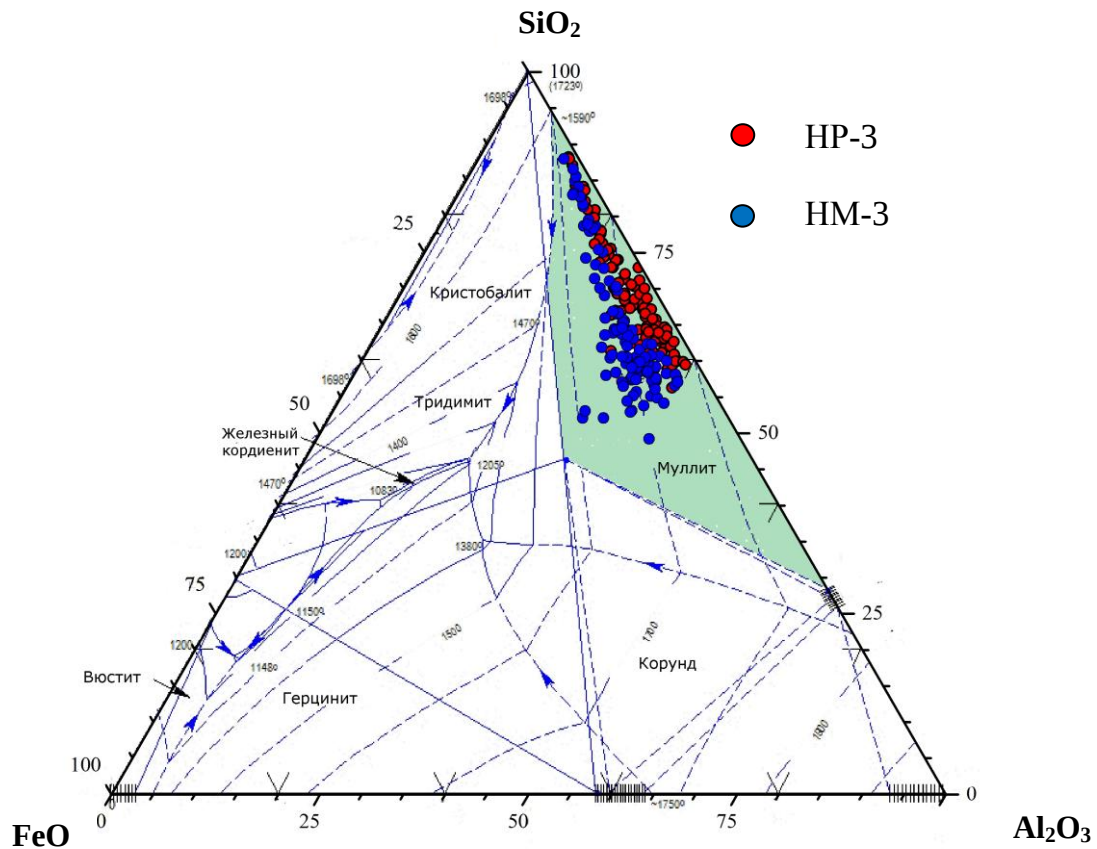
Рисунок 5 – СЭМ изображения фракций дисперсных микросфер в режиме элементного картирования с указанием составов отдельных глобул: а – НР-2; б – НМ-2; в – К-1

Сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов и установленные корреляционные зависимости $[SiO_2] = f[Al_2O_3]$, позволили определить, что структурообразующими минеральными прекурсорами дисперсных микросфер, 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. В образовании дисперсных микросфер летучих зол от сжигания каменного кузнецкого угля ключевую позицию занимают полевые шпаты и К-иллит. Минеральными прекурсорами дисперсных микросфер, образующихся при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна, являются полевые шпаты, в большей степени анортит, и комплексные Ca,Mg,Fe-гуматы.

В четвертой главе рассмотрены термохимические и фазовые превращения, происходящие в образцах дисперсных микросфер в процессе твердофазного синтеза, представлены результаты получения стеклокерамических материалов, проанализированы характеристики полученных образцов.

Эксплуатационные характеристики стеклокерамических материалов в значительной степени определяются их минерально-фазовым составом. Анализ составов индивидуальных микросфер показал, что они находятся в областях первичной кристаллизации традиционных для керамических материалов фаз: муллит, волластонит, анортит, геленит, ларнит (рис. 6).

а)



б)

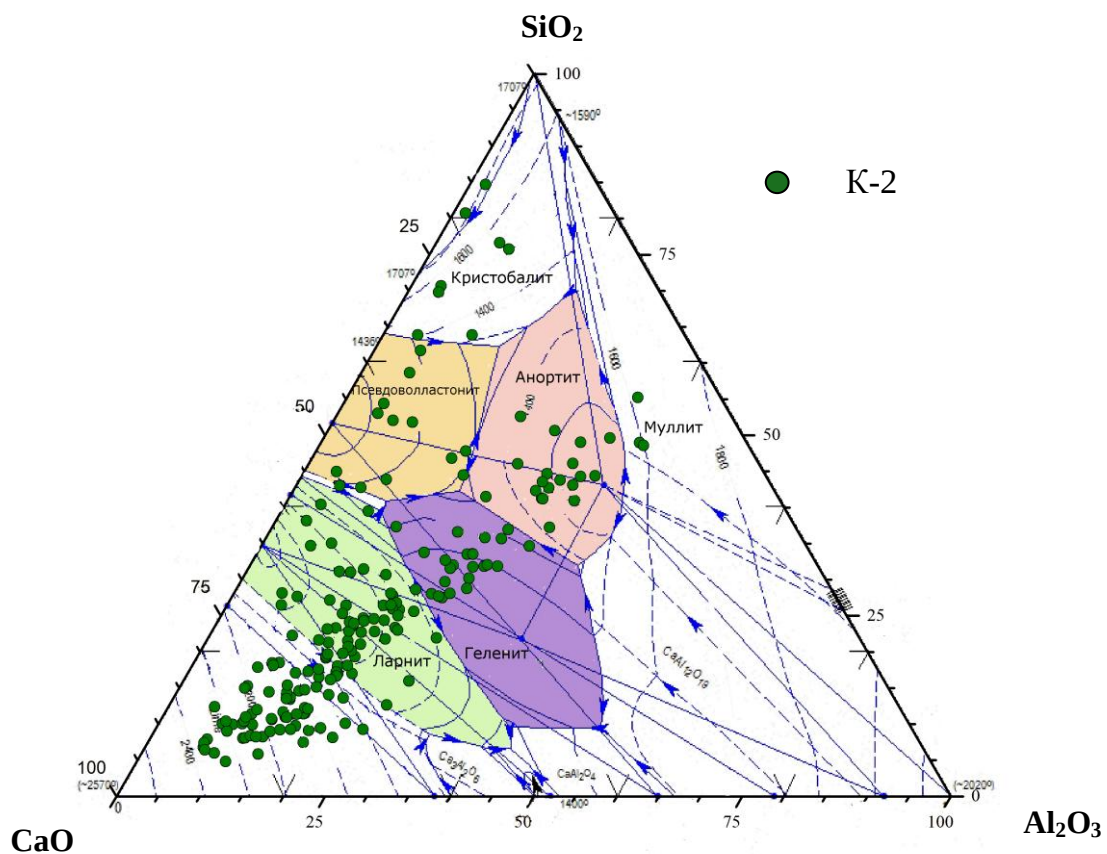


Рисунок 6 – Состав индивидуальных микросфер в координатах тройной системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}$ (а) и $\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (б)

Детальное исследование термохимических и фазовых превращений, выполненное методами ДСК-ТГА и РФА, показало, что при высокотемпературной обработке дисперсных микросфер *серии Р* при 1100 °С наблюдается формирование кристаллических фаз муллита и

кристобаллита, в микросферах *серии М* дополнительно образуется анортит (рис. 7 а-г). Термообработка дисперсных микросфер *серии К* при 1200 °С приводит к образованию новых кристаллических фаз ларнита, йелимита и тернесита, а также заметному росту содержания Fe-шпинели; стеклофаза исчезает практически полностью (рис. 7 д-е).

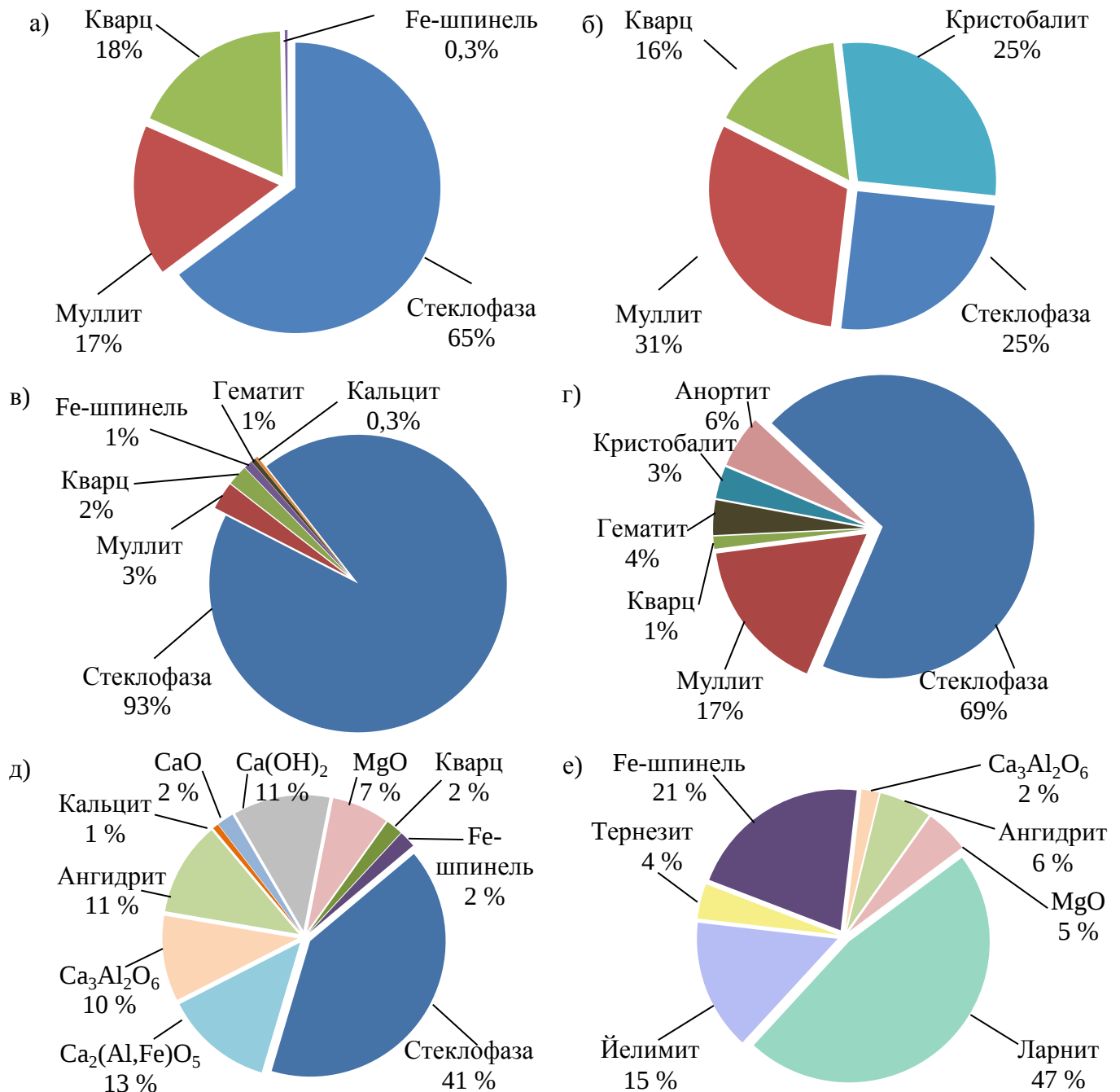


Рисунок 7 – Фазовый состав фракций дисперсных микросфер:
а – НР-3, б – НР-3/1100; в – НМ-3, г – НМ-3/1100; д – К-2, е – К-2/1200

Таким образом, при формировании стеклокерамических материалов на основе фракций дисперсных микросфер макрокомпонентного состава в системе $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ протекают химические превращения согласно приведенным схемам (1)–(3), для фракций макрокомпонентного состава $[\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ – по схемам (4)–(9).

SiO₂–Al₂O₃–FeO

- (1) Al₂O₃ (стеклофаза) + SiO₂ (стеклофаза) → муллит Al₆Si₂O₁₃ - Al₄SiO₈;
- (2) SiO₂ (стеклофаза) → кристобалит SiO₂;
- (3) CaCO₃, CaO (стеклофаза) + Al₂O₃ (стеклофаза) + SiO₂ (стеклофаза) → анортит CaAl₂Si₂O₈;

CaO–SiO₂–Al₂O₃–FeO

- (4) CaO (стеклофаза) + SiO₂ (стеклофаза) → волластонит CaSiO₃;
- (5) Fe₂O₃ (стеклофаза) + Al₂O₃ (стеклофаза) + MgO (стеклофаза) → Fe-шпинель;
- (6) Ca₃(Al³⁺,Fe³⁺)O₆ + CaSO₄ → йелимит Ca₄[(Al³⁺,Fe³⁺)₃O₁₂]SO₄;
- (7) Ca₂(Al³⁺,Fe³⁺)O₅ + CaSO₄ + CaO → сульфоалюминат кальция Ca₄[(Al³⁺,Fe³⁺)₃O₁₂]SO₄;
- (8) CaSiO₃ + CaO → ларнит Ca₂SiO₄;
- (9) Ca₂SiO₄ + CaSO₄ → тернесит Ca₅(SiO₄)₂SO₄.

Основные характеристики стеклокерамических материалов, полученных на основе фракций дисперсных микросфер с d_{cp} 3 и 10 мкм летучих зол от сжигания каменных углей, приведены в таблице 2. Установлено, что с ростом температуры обжига заметно увеличивается кажущаяся плотность образцов, уменьшаются водопоглощение, открытая пористость и размер пор, увеличивается прочность и кислотоустойчивость.

Таблица 2 – Характеристики стеклокерамических материалов, полученных на основе 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
Кoeffициент спекания	0,78	0,76	0,61	0,44	0,90	0,64	0,68	0,64
Кажущаяся плотность, г/см ³	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
Кислотоустойчивость, %	99,6	–	97,3	–	96,3	98,7	99,9	99,9
Проницаемость H ₂ O, л/(м ² ·ч·бар)	478	–	24	–	1194	217	240	170
Кoeffициент задержания	0,98	–	0,99	–	0,99	0,99	0,99	0,99

* узкая фракция дисперсных микросфер была подвергнута кислотному травлению

На основе мелкой фракции *серии Р* с $d_{cp} = 3$ мкм получены высокопористые (открытая пористость 44-52%) облегченные композиты (кажущаяся плотность 1,2-1,3 г/см³) с однородной микропористой структурой (размер пор 0,1-0,8 мкм) прочностью 20-36 МПа. СЭМ изображения срезов образцов (рис. 8) демонстрируют легкую консолидацию глобул с сохранением после высокотемпературной обработки микросферической формы для

большинства частиц. 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 муллита и кристобалита.

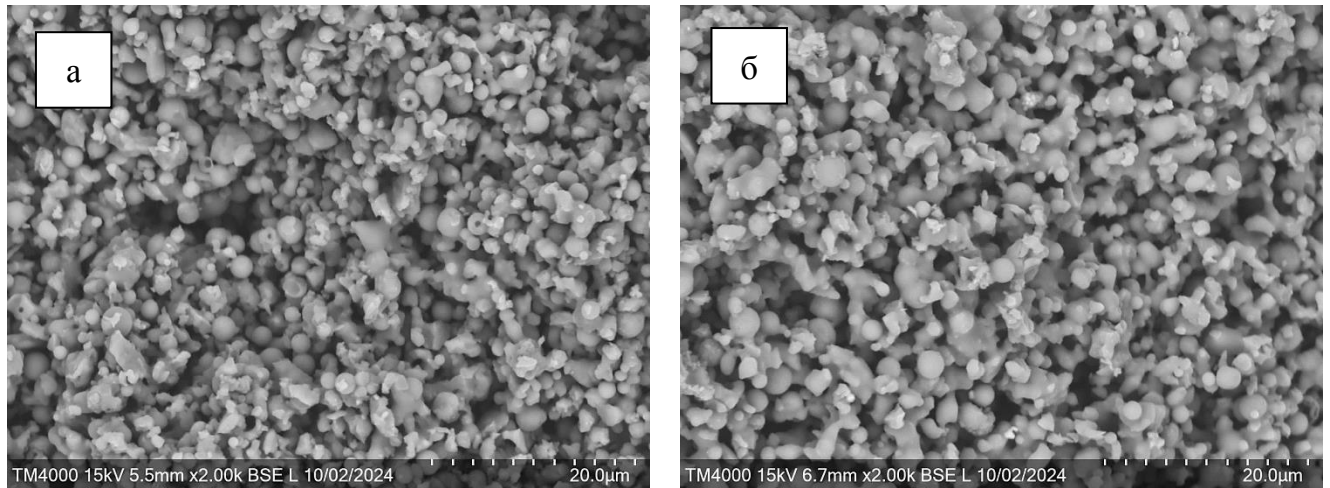


Рисунок 8 – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер НР-3 при температурах обжига: а – 1100, б – 1200 °С

Фракции дисперсных микросфер *серии М*, в зависимости от размера частиц и температуры керамического синтеза, перспективны как для получения материалов с разной степенью пористости, так и прочных высокоплотных керамик (рис. 9, рис. 10, табл. 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 (рис. 9а) и крупной фракции НМ-10 при 1000 и 1100 °С (рис. 10). 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. Полученные керамические мембраны характеризуются высокими значениями жидкостной проницаемости до 1194 л/(м²·ч·бар). Фильтрационное тестирование показало, что коэффициент задержания дисперсных частиц микрокремнезема с $d_{cp}=1,9$ мкм составил 0,99, кислотоустойчивость – 96-99% (табл. 2). После механической очистки керамические фильтры пригодны для повторного использования.

Предварительное кислотное травление дисперсных микросфер оказывает существенное влияние на характеристики получаемых материалов. Методом СЭМ-ЭДС установлено, что в результате кислотной обработки фракции НМ-10 наблюдается снижение содержания оксидов железа ~ в 2,5 раза, магния ~ в 2, а кальция ~ в 4 раза. Это позволило увеличить температуру обжига сформированных образцов до 1150 °С без заметного плавления с сохранением пористости 24% (рис. 11) и увеличением прочности до 159 МПа (табл. 2), а также предотвратить выщелачивание этих катионов в процессе дальнейшей эксплуатации.

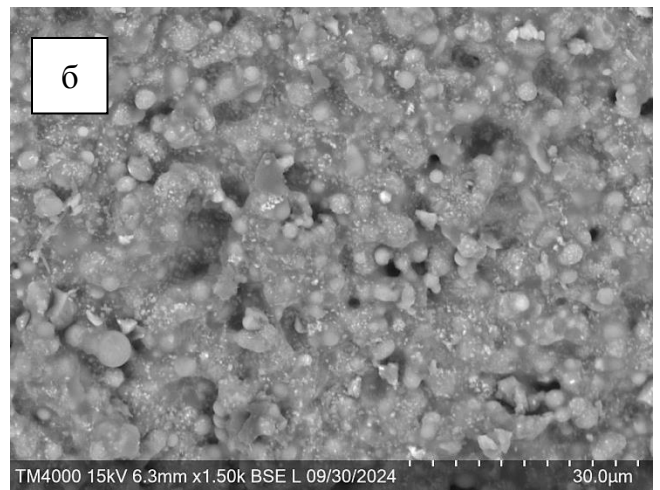
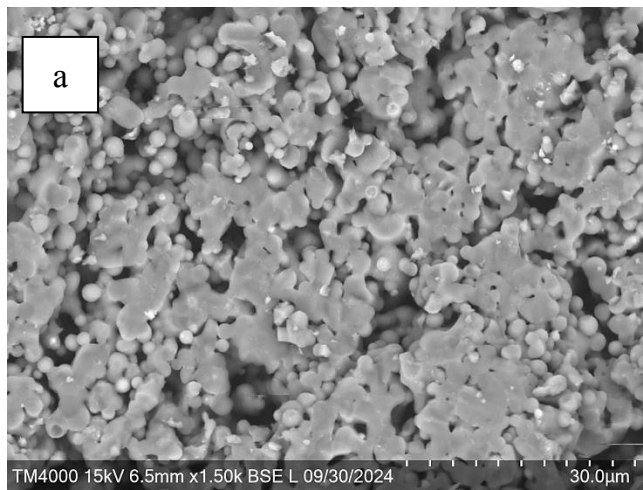


Рисунок 9 – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер НМ-3 при температурах обжига: а – 1000, б – 1100 °С

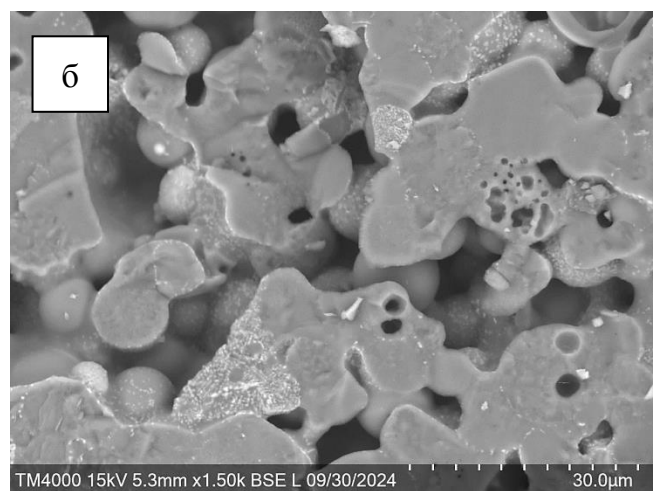
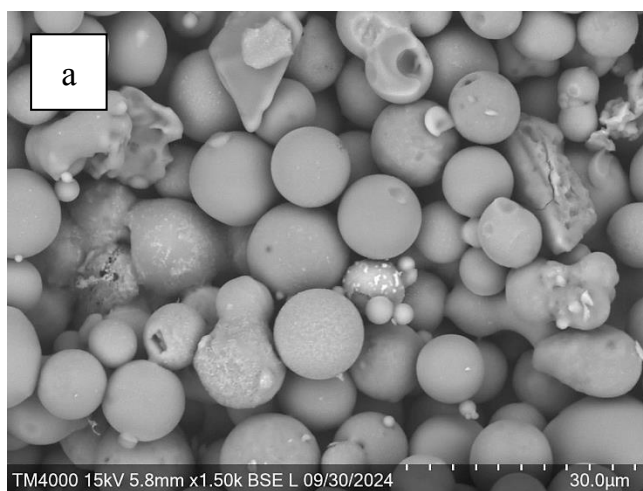


Рисунок 10 – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер НМ-10 при температурах обжига: а – 1000, б – 1100 °С

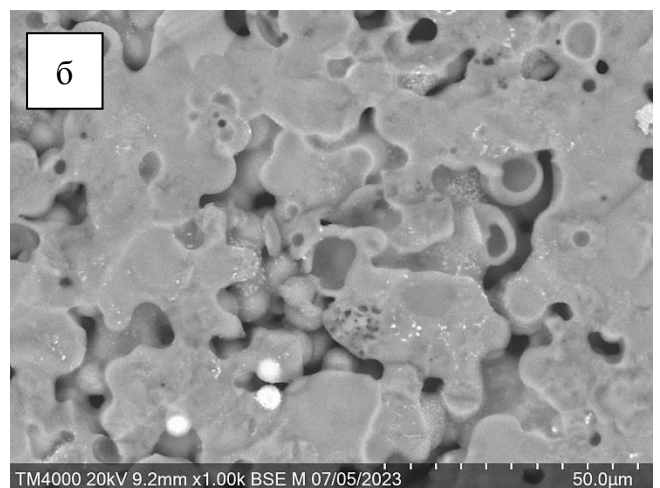
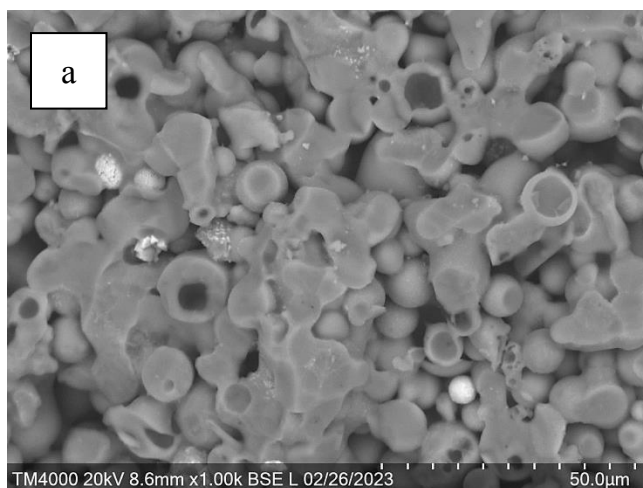


Рисунок 11 – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер НМ-10/AR при температурах обжига: а – 1100, б – 1150 °С

Характеристики стеклокерамических материалов, полученных на основе фракций дисперсных микросфер летучих зол от сжигания каменных углей (табл. 2), удовлетворяют стандартным показателям (табл. 3) плотности и пористости для строительной керамики (НМ-

3/1000, НМ-10/1100), технической керамики с тонкой структурой (НМ-10/AR/1150), превосходя их по прочности.

Таблица 3 – Характеристики технической керамики*

Керамика	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА			
Строительный кирпич	1,6-1,9	15-20	7,5-20
ТОНКАЯ КЕРАМИКА			
Фаянс	1,9-2,4	18-20	100

Характеристики материалов, полученных на основе фракции дисперсных микросфер с d_{cp} 2 мкм *серии К*, приведены в таблице 4. С увеличением температуры обжига от 1000 до 1200 °С кажущаяся плотность образцов увеличивается до 3,2 г/см³. С увеличением плотности наблюдается уменьшение водопоглощения до 2% и существенное увеличение прочности от 21 до 82 МПа. Образец, отожженный при 1000 °С, оказался менее спеченным; по сравнению с ним материалы, 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 продуктов. При повышении температуры спекания до 1200 °С в керамической матрице образовывались отдельные зерна крупного размера (рис. 12).

Таблица 4 – Характеристики стеклокерамических материалов на основе узкой фракции дисперсных микросфер *серии К*

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

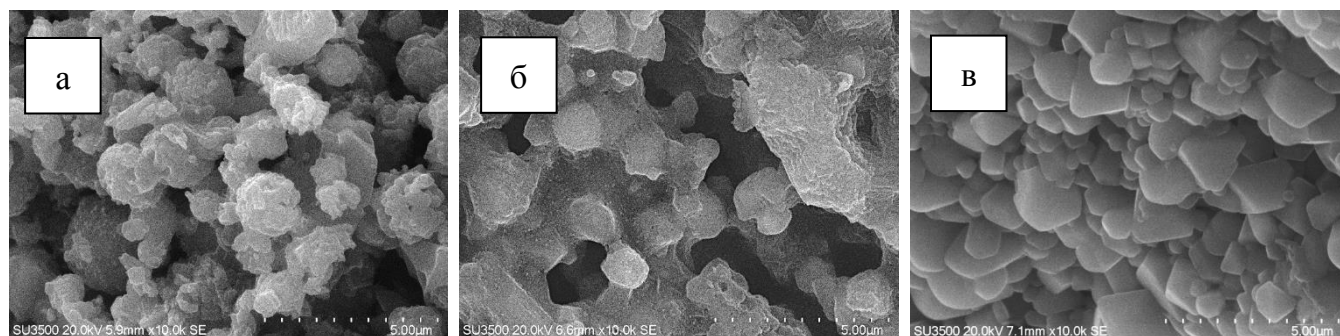


Рисунок 12 – Микроструктура излома образцов, полученных на основе узкой фракции дисперсных микросфер К-2 при температурах обжига: а – 1000, б – 1100, в – 1200 °С

* Дятлова Е.М., Климош Ю.А. Химическая технология керамики и огнеупоров.– Минск: БГТУ, 2014. – 226 с.

Высокая прочность керамических материалов связана с образованием фазы ларнита (рис. 7е), которая является важным компонентом жаростойких покрытий и высокотехнологичных керамик. В процессе высокотемпературной обработки концентрация магнитной фазы увеличивается на порядок с 2 до 21 мас. % (рис. 7 д-е), что привело к получению высококонцентрированной магнитно-шпинелевой керамики.

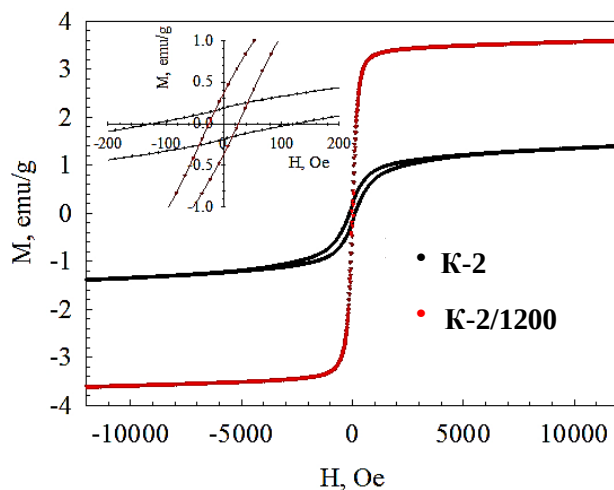


Рисунок 13 – Полевые зависимости намагниченности исходной фракции дисперсных микросфер К-2 и керамического материала, полученного при 1200 °С на ее основе

Полученный керамический материал характеризуется большей остаточной намагниченностью $MR = 0,366 \text{ emu/g}$ и меньшей величиной коэрцитивного поля $H_C = 25 \text{ Oe}$ по сравнению с исходной фракцией дисперсных микросфер, для которой $MR = 0,185 \text{ emu/g}$ и $H_C = 125 \text{ Oe}$ (рис. 13). Эти характеристики позволяют предложить такие композиты для использования в качестве магнитомягких материалов.

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/см³, 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/(м²·ч·бар) и коэффициентом задержания дисперсных микропримесей 0,98-0,99, магнитомягких композитов с величиной коэрцитивного поля 25 Ое.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Fomenko E.V., **Akimochkina G.V.**, Anshits A.G. Investigation of the composition of dispersed particles in fly ash and determination of the routes of PM₁₀ formation from the mineral components of lignite // Chemistry for Sustainable Development. – 2024. – Vol. 32, № 6. – P. 860-868.
2. **Акимочкина Г.В.**, Фоменко Е.В., Фадеева Н.П., Харченко И.А., Рыжков И.И., Павлов М.В., Павлов В.Ф., Аншиц А.Г. Высокопрочная пористая керамика на основе дисперсных микросфер летучих зол и перлита // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2024. – Т. 17, № 3. – С. 339-349.
3. Fomenko E.V., **Akimochkina G.V.**, Anshits A.G., Fadeeva N.P., Kharchenko I.A., El'suf'ev E.V., Shabanova K.A., Maksimova A.A., Ryzhkov I.I. Ceramic substrates for filtration membranes based on fine fly ash microspheres // Membranes and Membrane Technologies. – 2024. – Vol. 6, № 2. – P. 71-83.
4. Fomenko E.V., **Akimochkina G.A.**, Knyazev Y.V., Semenov S.V., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. Characterization and magnetic properties of sintered glass-ceramics from dispersed fly ash microspheres // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, № 7. – 177.
5. Fomenko E.V., Anshits N.N., **Akimochkina G.V.**, Solovyov L.A., Kukhteskiy S.V., Anshits A.G. The composition and origin of PM₁₋₂ microspheres in high-calcium fly ash from pulverized lignite combustion // Energies. – 2022. – Vol. 15. – 5551.
6. **Акимочкина Г.В.**, Роговенко Е.С., Гареева А.С., Фоменко Е.В. Аэродинамическое выделение дисперсных микросфер PM_{2,5}, PM₁₀ из зол-уноса от сжигания бурых углей с целью получения новых материалов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2022. – Т. 15, № 3. – С. 387-397.
7. **Акимочкина Г.В.**, Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. Определение сопротивления раздавливанию и кислотостойкости узких фракций микросфер летучих зол как основы композитных материалов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2020. – Т. 13, № 2. – С. 189-200.

8. Fomenko E.V., **Akimochkina G.V.**, Anshits A.G. Narrow dispersed fractions of high-calcium fly ash produced from the pulverized combustion of Irsha-Borodinsky coal // Thermal Engineering. – 2019. – Vol. 66, № 8. – P. 560-568.
9. Fomenko E.V., Anshits N.N., Kushnerova O.A., **Akimochkina G.V.**, Kukhtetskiy S.V., Anshits A.G. Separation of non-magnetic fine narrow fractions of PM₁₀ from coal fly ash, their characteristics and mineral precursors // Energy and Fuels. – 2019. – Vol. 33, № 4. – P. 3584-3593.
10. Фоменко Е.В., **Акимочкина Г.В.**, Аншиц А.Г. Аэродинамическое выделение алюмосиликатных дисперсных узких фракций из летучей золы экибастузского угля и их характеристика // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – № 12. – С. 156-164.
11. Kushnerova O.A., **Akimochkina G.V.**, Fomenko E.V., Rabchevskii E.V., Anshits A.G. Single-stage aerodynamic separation of fly ash from the pulverized combustion of Ekibastuz basin coal // Solid Fuel Chemistry. – 2018. – Vol. 52, № 3. – P. 188-200.

Тезисы докладов

1. Фоменко Е.В., **Акимочкина Г.В.**, Аншиц А.Г. Исследование состава дисперсных частиц летучих зол и установление маршрутов образования PM₁₀ из минеральных компонентов бурого угля // Сборник тезисов XIII Международного Российско-Казахстанского симпозиума «Углекислотная и экология Кузбасса», Кемерово, октябрь 15-17, 2024. – С. 65.
2. **Акимочкина Г.В.**, Фоменко Е.В., Аншиц А.Г. Исследование составов дисперсных микросфер летучих зол от сжигания бурых углей и получение керамических материалов на их основе // Сборник научных трудов XVIII Международного симпозиума «Фундаментальные и прикладные проблемы науки», Миасс, сентябрь 5-7, 2023. – С. 56-66.
3. Фоменко Е.В., **Акимочкина Г.В.**, Гареева А.С., Аншиц А.Г. Аэродинамическое выделение дисперсных микросфер PM₁₀ из энергетических зол от сжигания бурых углей и получение новых керамических материалов на их основе // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 4. – С. 213-219 / Статья по докладу на IV Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», Апатиты, апрель 17-21, 2023.
4. **Акимочкина Г.В.**, Кушнерова О.А., Фоменко Е.В. Одностадийное аэродинамическое разделение зол-уноса кузнецкого и экибастузского угля // Сборник материалов XIX Всероссийского симпозиума с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях», Красноярск, август 20-23, 2018. – С. 12-15.

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