ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья *Геотехнология и инженерная геология*

Высокопрочная пористая керамика с участием дисперсных микросфер зол-уноса

А.В.Понарядов✉, О.Б.Котова, Д.А.Шушков
Институт геологии имени академика Н.П.Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Республика Коми, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Понарядов А.В., Котова О.Б., Шушков Д.А. Высокопрочная пористая керамика с участием дисперсных микросфер зол-уноса // Записки Горного института. 2026. Т. 281. Вып. 2. С. 80-89. EDN YNALTM

Аннотация
Золу-уноса можно рассматривать в качестве перспективного вторичного сырьевого ресурса для производства высокопрочной пористой муллитовой керамики, поскольку отсутствие необходимости помола исходных шихтовых материалов позволяет значительно снизить энергозатраты. При исследовании получены перспективные образцы керамики с использованием золы-уноса и алюминиевой руды – маложелезистых бокситов – в качестве корректирующего компонента по оксиду алюминия. С помощью термогравиметрического и рентгенографического фазового анализов была определена последовательность и температурные интервалы фазовых превращений в системе «зола-уноса – боксит», установлен оптимальный температурный режим термической обработки. В интервале температур 1200-1300 °С фиксируется несколько экзотермических пиков, отражающих последовательность фазовых трансформаций. Муллит образуется при реакции между кварцем и кристобалитом, перешедшими во временную жидкую фазу, и γ-Al_2O_3, образовавшемся при распаде бемита. Общее содержание фазы муллита составляет 83-84 %, что значительно превосходит показатели, приводимые другими исследователями, в том числе с использованием различных добавок, интенсифицирующих процесс образования муллита. С помощью сканирующей электронной микроскопии прослежена эволюция микроструктуры полученных образцов в зависимости от температуры синтеза. При повышении температуры обработки до 1300 °С спекание постепенно усиливается с образованием более крупных пор. Нитевидные кристаллы муллита образуются вокруг чешуйчатых кристаллов γ-Al_2O_3, часть которых трансформируется в корунд. Лабораторные испытания готовых образцов керамики подтвердили соответствие их технических характеристик (плотность, пористость и прочность на сжатие) требованиям для огнеупоров, теплоизоляционных и химически стойких материалов. Представлены основы технологической разработки прочной, а при необходимости и пористой, муллитовой керамики, предназначенной для использования в строительстве и теплоизоляции.

Ключевые слова
керамика; муллит; вторичный сырьевой ресурс; зола-уноса; боксит; фазовые трансформации

Финансирование
Работа выполнена в рамках темы 122040600011-5 Государственного задания Института геологии имени академика Н.П.Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» и ЦКП «Химия».

Поступила: 08.04.2026 ***Принята: 22.07.2026*** ***Онлайн: 27.10.2026*** ***Опубликована: 30.10.2026***

Введение

Угольная энергетика в Российской Федерации ежегодно генерирует многотоннажные золошлаковые отходы (ЗШО), представляющие угрозу для окружающей среды. Экологические проблемы, связанные с отходами тепловых электростанций (ТЭС), включая золу-уноса, связаны с их образованием, складированием и воздействием на окружающую среду. По разным оценкам, объем ЗШО, образующихся при сжигании угля на ТЭС в России, варьируется [1, 2]. Например, по данным Минприроды, на угольных ТЭС ежегодно образуется более 22 млн т ЗШО. Общий объем ЗШО в золо-шлакоотвалах всех угольных ТЭС (всего в стране более 170 без учета отопительных котельных на твердом топливе) составляет более 1,5 млрд т*. Накопление многотоннажных

* *Ибрагимов Э.* Зола и шлак ТЭС – перспективное вторичное сырье // Энергетика и промышленность России. 2021. № 13-14 (417-418). URL: https://www.eprussia.ru/epr/417-418/4896283.htm (дата обращения 23.06.2026).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

отходов ТЭС без современных технологий утилизации создает значительные риски для устойчивого развития регионов, что привлекает внимание специалистов в сфере утилизации зольных отходов. Одно из важных направлений решения этой проблемы – разработка эффективных технологий использования золы-уноса с целью создания продуктов для конкретных задач (например, извлечения ценных компонентов [3-5] или производства новых материалов [6-8]), способствующих повышению утилизации отходов.

Керамика (муллитовая, кордиеритовая, муллит-анортитовая и др.) относится к классу высокотемпературных алюмосиликатных материалов, отличающихся сочетанием низкого коэффициента теплового расширения, малой теплопроводности, высокой термо- и химической стойкости в окислительных и слабовосстановительных средах, что определяет ее широкое использование в производстве огнеупоров, энергетическом машиностроении и т.д. [9-11]. Потребность в пористых керамических материалах растет во всем мире вследствие внедрения «чистых технологий» [12, 13]. Например, автомобильный сектор является одним из крупнейших потребителей керамических носителей катализаторов, что обусловлено переходом к производству автомобилей с низким уровнем выбросов и электромобилей [14]. Такие промышленные отрасли, как энергетика, нефтепереработка и химическое производство, используют керамические носители для сокращения выбросов углекислого газа [15, 16]. Повышенный спрос на муллитовую керамику сопровождается необходимостью снижения ее себестоимости и сырьевой ресурсоемкости, что стимулирует поиск новых источников оксидов алюминия и кремния, например золы-уноса [9, 17].

Боксит и продукты его переработки являются традиционными источниками оксида алюминия – корректирующего компонента по Al_2O_3 – при подготовке исходных смесей для синтеза керамики. Ряд исследований показал возможность получения низко- и среднепористой муллитовой и муллит-анортитовой керамики на основе смесей золы-уноса с бокситом с достижением достаточной прочности при сжатии и изгибе для использования таких материалов в строительстве и огнеупоростроении. Совместное использование золы-уноса и бокситов позволяет одновременно решить задачи ресурсосбережения и утилизации техногенных отходов, а также обеспечить регулирование мольного отношения Al_2O_3/SiO_2 в шихте, определяющего интенсивность муллитизации, порообразование и развитие стеклофазы [18, 19].

Введение боксита в зольную шихту способствует формированию призматических кристаллов муллита при сравнительно низких температурах спекания и позволяет получать пористые керамические основы для мембран и фильтров с удовлетворительными прочностными характеристиками [20]. Остаются недостаточно изученными механизмы влияния фазового состава зол-уноса и бокситов, их гранулометрических и химических особенностей на образования фазы муллита, формирование алюмосиликатной матрицы с комплексом эксплуатационных свойств [21, 22].

Актуальной задачей является разработка ресурсосберегающих технологических подходов к получению керамики на основе муллита из золы-уноса и боксита, направленных на расширение сырьевой базы керамического производства и снижение техногенной нагрузки на окружающую среду. Однако непостоянство химического состава бокситов ограничивает их использование для получения керамических материалов. Поэтому актуально проведение исследований по разработке физико-химических и технологических основ решений получения керамики с прогнозируемыми и стабильными свойствами на основе золы-уноса и маложелезистых бокситов. Эти задачи требуют исследования минерального и гранулометрического составов исходных компонентов, их соотношения в шихте и влияния параметров термообработки на образование муллита, формирование пористой структуры и прочностных характеристик материала. Актуальность получения перспективных образцов керамики с использованием маложелезистых бокситов в качестве корректирующего компонента по оксиду алюминия связана с тем, что маложелезистые высокомодульные бокситы изначально содержат требуемые компоненты в допустимых количествах, что позволяет исключить из схемы изготовления алюмооксидной керамики стадию получения чистого глинозема.

Целью исследования является разработка физико-химических и технологических основ получения пористой керамики с прогнозируемыми и стабильными свойствами на основе золы-уноса и маложелезистых бокситов в качестве корректирующего компонента по оксиду алюминия.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2026. Т. 281. Вып. 2. С. 80-89
© А.В.Понарядов, О.Б.Котова, Д.А.Шушков, 2026

Материалы и методы

Исследования проводились на образцах золы-уноса ТЭС «Новоиркутская» (Nis) и «Иркутск-2» (Irk), химический состав которых приведен в табл.1. Содержание $C_{орг}$ в обоих образцах незначительно – менее 0,55 %. Основными минеральными фазами в золе-уноса являются кварц и муллит. Содержание кварца в образце Irk несколько выше по сравнению с Nis (75 и 60 % по массе). В незначительных количествах отмечены магнетит, гематит и ангидрит. Также для обоих образцов золы-уноса была обнаружена аморфная силикатная стеклообразная фаза (в виде широкого отражения при 20-30° 2θ). Анализ данных исследований гранулометрического состава показал, что зола Nis представлена более тонкодисперсным материалом по сравнению с золой Irk. Более 82 % материала золы Nis имеет крупность менее 0,1 мм, более 99 % материала – крупность менее 0,25 мм. Выход золы Irk крупностью менее 0,25 мм составляет 72 %.

Таблица 1

Химический состав исходного материала, % по массе

Образец	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Прочие*
Боксит	63,50	26,29	3,47	5,05	0,12	–	0,02	1,55
Nis	21,37	61,49	8,41	0,63	5,43	0,81	0,97	0,89
Irk	20,06	56,60	8,12	0,51	9,78	1,28	2,80	0,85

* $Na_2O + K_2O + Mn_2O_3$ + REE.

Корректирующий компонент по Al_2O_3 – образцы маложелезистого боксита (Вежаю-Ворыквинское месторождение, Республика Коми), растертые до фракции –0,01 мм. Боксит сложен бемитом (41 % по массе), каолинитом (55 % по массе) и рутилом (3 % по массе).

В образце боксита, представленном тонкодисперсными частицами бемита, фиксируются механические включения гематита и рутила размером до 10 мкм (рис.1, *а*). Зола-уноса представлена чешуйчатыми частицами муллита непостоянного состава с включениями гематита и кварца (рис.1, *б*, *в*). Также присутствуют частицы, форма которых близка к сферической – кальциевые микросферы (содержание CaO до 24 % по массе). В образце Nis средний размер микросфер (9,8±1,5) мкм, Irk (10,9±1,9) мкм.

Соотношение золы-уноса и боксита рассчитывалось по реакциям образования муллита. Поскольку химический состав муллита непостоянен и может изменяться от $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (3:2) до $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (2:1), соотношение компонентов было рассчитано по двум реакциям (полученные смеси и образцы обозначались 32 и 21 соответственно):

$$6\gamma\text{-AlOOH} + 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 3H_2O;$$

$$4\gamma\text{-AlOOH} + SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2H_2O.$$

Масса боксита на 1 г золы-уноса составила для образца Nis32 – 3,52 г, Nis21 – 4,70 г, Irk32 – 4,41 г, Irk21 – 5,87 г.

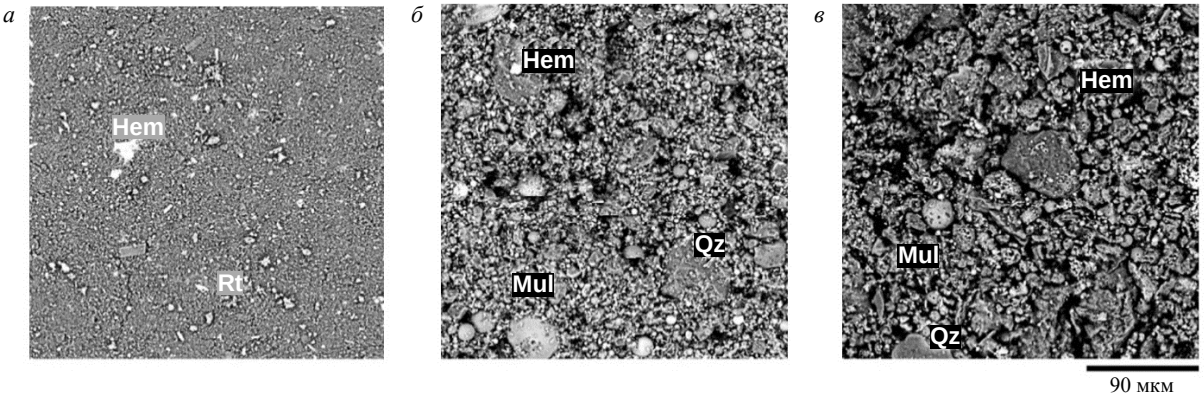


Рис.1. SEM-изображения образцов маложелезистого боксита (*а*), золы-уноса образцов Nis (*б*) и Irk (*в*). Режим упругоотраженных электронов

Hem – гематит; Qz – кварц; Mul – муллит; Rt – рутил

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Реакционные смеси растирались в агатовой ступке. Формование навески реакционной смеси 0,4 г проводилось методом сухого прессования (без применения пластификаторов) при одноосном нагружении (ручной гидравлический пресс Carver, давление 45 МПа, время выдержки под нагрузкой 1 мин) в диски ∅10 мм × 3,2 мм.

Термическую обработку образцов в интервале температур 1100-1300 °С проводили в корундовых тиглях в атмосфере в печи трубчатой Carbolite Gero TF1 16/60/300, скорость нагрева 10 °С/мин, время выдержки 2 ч. По завершении синтеза образцы охлаждались в печи до комнатной температуры. Морфология исходного материала и полученных образцов керамики исследована с помощью оптической (ADF U300, в проходящем и отраженном свете) и сканирующей электронной (KYKY EM-6900, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-MAX 50 мм^2) микроскопии. Фазовый состав образцов определялся по дифрактограммам неориентированных образцов. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Haoyuan DX-2700BH, излучение CuKα, Ni-фильтр, 40 кВ, 30 мА, SDD-детектор, область сканирования 2-65° 2θ. Содержание фаз (программа Profex, оценка содержания рентгеноаморфной фазы проводилась с использованием внутреннего стандарта – 6,5 % по массе цинкита). Химический состав был определен рентгенофлуоресцентным методом (Clever A-17). Фазовый и химический составы определялись однократно, пробоподготовка включала растирку в агатовой ступке до крупности менее 0,05 мм. Термогравиметрический анализ проведен с помощью Netzsch STA 449F5 TGA/DSC (интервал температур 30-1500 °С, скорость нагрева 10 °С/мин).

Определение кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения проводилось в соответствии с ГОСТ 2409-2014. Масса высушенного образца m_{dry} измерялась после сушки при 110 °С с контролем массы каждый час. Образец считался высушенным, если значение отличалось от предыдущего не более чем на 0,1 %. Масса увлажненного образца, погруженного в дистиллированную воду m_{hydr}, определялась на аналитических весах AND GX-400 с гидростатическим весовым устройством при полном погружении увлажненного образца в насыщающую жидкость (абсолютная погрешность измерения массы 0,01 г). Одновременно определялась температура насыщающей жидкости. Затем увлажненный образец извлекался из сосуда, избыток жидкости удалялся с поверхности влажной губкой и определялась масса насыщенного образца m_{sat}.

Для расчета использовались следующие формулы:

• кажущаяся плотность

$$\rho = \frac{m_{\text{dry}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{hydr}}}\rho_w;$$

• открытая пористость

$$P = \frac{m_{\text{sat}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{hydr}}} \cdot 100\ \%;$$

• водопоглощение

$$W = \frac{m_{\text{sat}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}}\frac{\rho_w^{20}}{\rho_w} \cdot 100\ \%,$$

где ρ_w, ρ_w^{20} – плотность дистиллированной воды при температуре измерения и при 20 °С соответственно.

Прочность на сжатие определялась в соответствии со стандартом ISO 20504:2006 с использованием автоматического испытательного пресса МИМ.2-50 при одноосном нагружении со скоростью 0,05 кН/с прессованных образцов до разрушения, предел допускаемой относительной погрешности измерения силы 0,5 %. Измерение технических показателей проводилось однократно.

Результаты и обсуждение

Внешний вид спрессованных реакционных смесей и образцов плотной керамики на их основе представлен на рис.2. Повышение температуры приводит к значительному изменению текстурных характеристик на макроуровне – становятся заметными контактные зоны, определяемые физико-химическим взаимодействием при температурной обработке золы-уноса и боксита.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

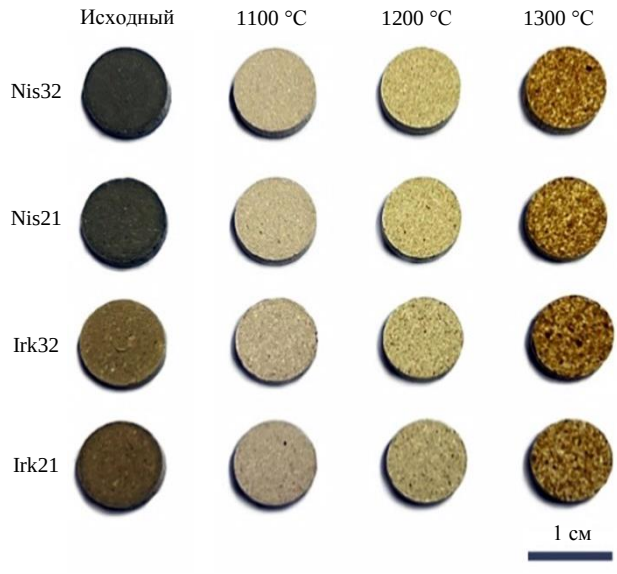


Рис.2. Исходные реакционные смеси
и синтезированные при различной температуре
образцы керамики

Химический состав полученных образцов керамики приведен в табл.2. Для всех исследованных реакционных смесей наблюдается изменение соотношения содержаний Al_2O_3 и SiO_2 с увеличением температуры обработки, что косвенно указывает на формирование в системе новых минеральных фаз и изменение морфоструктурных характеристик керамики. Присутствующая в системе примесь CaO может выступать в роли минерализатора, который увеличивает скорость образования муллита и снижает температуру спекания на 70-150 °C за счет образования эвтектик [23, 24].

Фазовый состав (рис.3) полученных образцов керамики описывается ассоциацией следующих основных фаз: муллит, кристобалит, кварц, корунд, γ-Al_2O_3. Также зафиксированы слабые рефлексы рутила и гематита. С увеличением температуры обработки повышается кристалличность материала. Интенсивность рефлексов кристобалита (d/n ≈ 4,10; 3,22; 2,50 Å), кварца (d/n ≈ 4,28; 3,37; 2,13 Å), корунда (d/n ≈ 3,49; 2,38; 2,09 Å) и γ-Al_2O_3 (d/n ≈ 2,81; 1,96 Å) также снижается. Кристобалит и кварц не фиксируются в образцах, полученных при температуре 1300 °C. При этом частично остается корунд, что может быть связано с присутствием алюминия в каолините, содержание которого не учитывалось при расчете компонентов. Одновременно увеличивается интенсивность рефлексов муллита, которые несколько уширены вследствие наложения фаз муллита-32 и муллита-21, что отчетливо видно по отражению {210} (d/n ≈ 3,39 и 3,43 Å соответственно). Для образца Irk32, синтезированного при температуре 1100 °C, фиксируется небольшая область повышенного фона в области 20-30° 2θ, что может быть связано с присутствием в образце рентгеноаморфной стеклоподобной фазы (~30 %).

Таблица 2

Химический состав образцов керамики, % по массе

Образец	*T*, °C	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Прочие*
Nis32	1100	61,61	27,50	4,80	3,97	1,49	0,63
	1200	59,30	29,64	4,89	4,06	1,52	0,59
	1300	55,16	32,16	5,82	4,54	1,63	0,69
Nis21	1100	59,91	30,09	4,22	3,96	1,21	0,61
	1200	57,85	31,35	4,70	4,21	1,30	0,59
	1300	55,38	33,22	5,06	4,44	1,26	0,64
Irk32	1100	59,79	29,12	4,36	4,07	2,09	0,57
	1200	56,55	32,01	4,51	4,18	2,19	0,56
	1300	53,49	34,48	4,86	4,48	2,09	0,60
Irk21	1100	62,33	27,60	3,87	4,07	1,56	0,57
	1200	59,58	29,78	4,12	4,29	1,68	0,55
	1300	56,36	31,99	4,64	4,79	1,62	0,60

* Na_2O + K_2O + Mn_2O_3 + REE.

Анализ оценки содержания фаз методом Ритвельда (табл.3) показывает, что массовые доли фаз корунда и γ-Al_2O_3 находятся в обратной зависимости с муллитом. Для образцов, полученных при температуре 1100 °C, общее содержание муллита (~25-27 %) коррелирует с таковым в исходной золе-уноса. С учетом присутствия в системе γ-Al_2O_3 можно сделать вывод о невозможности образования муллита при этой температуре. Повышение температуры приводит к твердофазной реакции

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

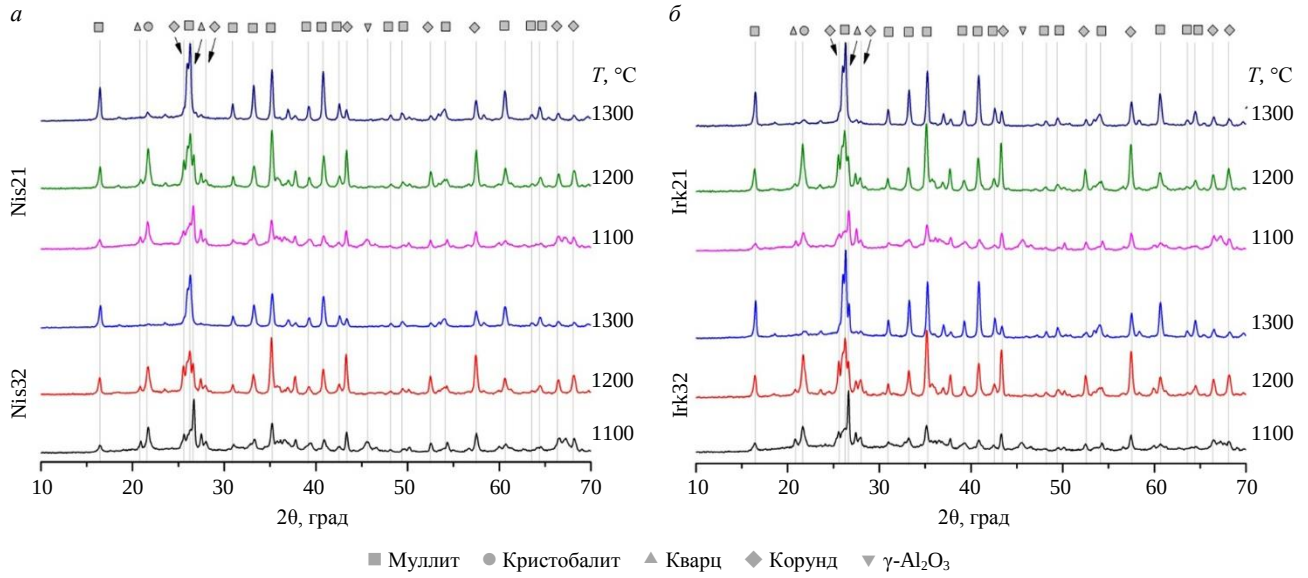


Рис.3. Дифрактограммы образцов керамики Nis (*а*) и Irk (*б*), полученных при различной температуре

Таблица 3

Фазовый состав образцов керамики, % по массе

Образец	*T*, °C	γ-Al_2O_3	Корунд	Муллит-21	Муллит-32	Кварц	Кристобалит	Рутил	Гематит
Nis32	1100	25	20	5	20	12	13	3	2
	1200	0	36	5	41	6	8	2	2
	1300	0	12	25	59	1	1	1	1
Nis21	1100	24	18	6	22	12	12	4	2
	1200	0	28	2	51	6	10	2	1
	1300	0	11	25	60	1	1	1	1
Irk32	1100	17	17	4	11	6	10	3	2
	1200	0	31	3	43	5	13	2	2
	1300	0	10	0	83	4	1	2	1
Irk21	1100	28	18	8	19	9	13	3	2
	1200	0	31	2	46	6	11	2	2
	1300	0	13	25	58	1	1	1	1

между кварцем, кристобалитом и полиморфными модификациями Al_2O_3 (γ-Al_2O_3 и корундом). В результате при дальнейшем увеличении температуры происходит образование муллита [25, 26], при этом в системе остается избыток корунда. Анализ фазовой диаграммы системы SiO_2-Al_2O_3 показывает, что область устойчивости фазы муллита-32 невелика. Учитывая, что для муллита характерно гетеровалентное изоморфное замещение $2Si^{4+} + O^{2-} \rightarrow 2Al^{3+} + □$ (□ – кислородная вакансия) [23], то при повышении температуры обработки будет происходить не только формирование муллита, но и фазовый переход с формированием промежуточных несоразмерных фаз. Это объясняет повышение доли фазы муллита-21, которая может образовывать твердые растворы с корундом. Общее содержание фазы муллита возрастает до 83-84 %. Это значительно превосходит данные, приводимые другими исследователями, в том числе с использованием добавок, интенсифицирующих процесс образования муллита [27-29]. В данном исследовании помимо примеси CaO в образцах исходной золы-уноса положительный эффект могли оказать включения рутила. L.Mahnicka-Goremikina с соавторами [30] отмечают, что микро- и особенно нанодобавки TiO_2 действуют как активатор спекания и центр кристаллизации (небольшие количества (1-5 % по массе), заметно ускоряют процесс образования муллита и позволяют добиться более высокой степени превращения компонентов шихты в муллит при той же температуре спекания.

На кривых термогравиметрического анализа (ТГ) для всех исследованных образцов керамики потеря массы происходит в области 490-560 °C и связана с удалением конституционной воды

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

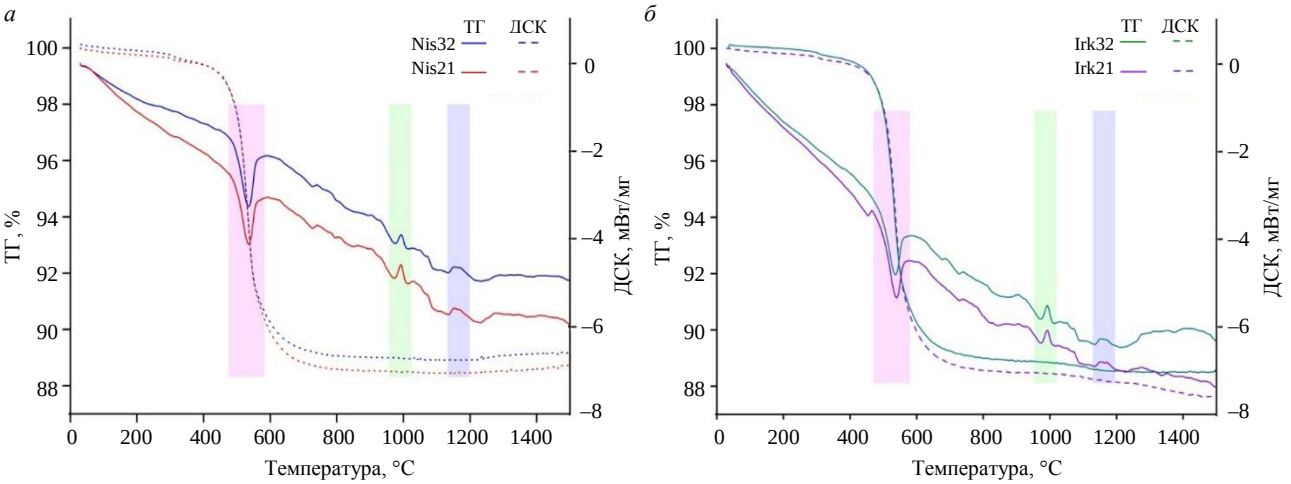


Рис.4. Кривые ТГ и ДСК образцов ге-керамики Nis (*а*) и Irk (*б*)

из бемита и образованием γ-Al_2O_3 (рис.4). Первый экзотермический пик в области температур 975-1010 °С связан с окончательным разрушением кристаллической структуры каолинита, входящего в состав боксита, – распадом метакаолинита на свободные оксиды, разрывом связей между кремнекислородными тетраэдрами и частичным повышением координационного числа ионов алюминия и образованием кристобалита [26, 31]. При дальнейшем повышении температуры на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фиксируется несколько экзотермических пиков с диффузными границами, отражающими последовательность фазовых трансформаций, описанную ранее.

С помощью оптической микроскопии исследованы морфоструктурные особенности полученных образцов керамики (рис.5). В исходных смесях диагностированы механические примеси рутила и гематита, которые сохраняются после температурной обработки при 1100 и 1200 °С. Рутил представлен удлиненными призматическими кристаллами буро-красного и желто-бурого цвета, на гранях параллельно оси [001] хорошо заметна штриховка. Гематит образует зернистые агрегаты черного цвета, в отраженном свете имеет серо-голубой цвет. Образовавшийся корунд представлен столбчатыми кристаллами желтого цвета и выделяется высоким рельефом. С увеличением температуры на всех образцах начинает проявляться муллитовая матрица охристого цвета. Для образцов керамики, полученных при 1200 и 1300 °С, характерно появление макропор размером до 10 мкм. С повышением температуры возрастает степень вхождения посторонних ионов в кристаллическую решетку муллита. Катионы Fe^{3+} могут образовывать твердые растворы на основе муллита, замещая алюминий в октаэдрических позициях [23]. В образцах керамики, полученных при 1300 °С, гематит не диагностируется.

Эволюция микроструктуры полученных образцов керамики представлена на рис.6. При температуре 1100 °С формируется пористая структура в результате частичного спекания смеси частиц золы и боксита. Размеры пор не превышают нескольких микрометров. На поверхности присутствуют механические включения кварца, гематита и рутила, а также чешуйчатые кристаллы γ-Al_2O_3. В диапазоне 1200-1300 °С спекание постепенно усиливается с образованием более крупных пор. Формирование тонких нитевидных кристаллов муллита происходит предположительно вокруг чешуйчатых кристаллов γ-Al_2O_3, часть которых трансформируется в корунд. В исследованных образцах не фиксируется аморфная стеклофаза, отмеченная в работе [32]. При повышении температуры обработки происходит уменьшение значения соотношения Al_2O_3/SiO_2 в матрице, что связано с образованием фазы муллита-32 и формированием более однородной пористой микроструктуры. При повышении температуры спекания до 1300 °С наблюдается уплотнение образцов, что будет влиять на их открытую пористость. Появление более крупных пор с повышением температуры синтеза может быть связано с объемным расширением в результате роста удлиненных призматических кристаллов муллита [33, 34].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

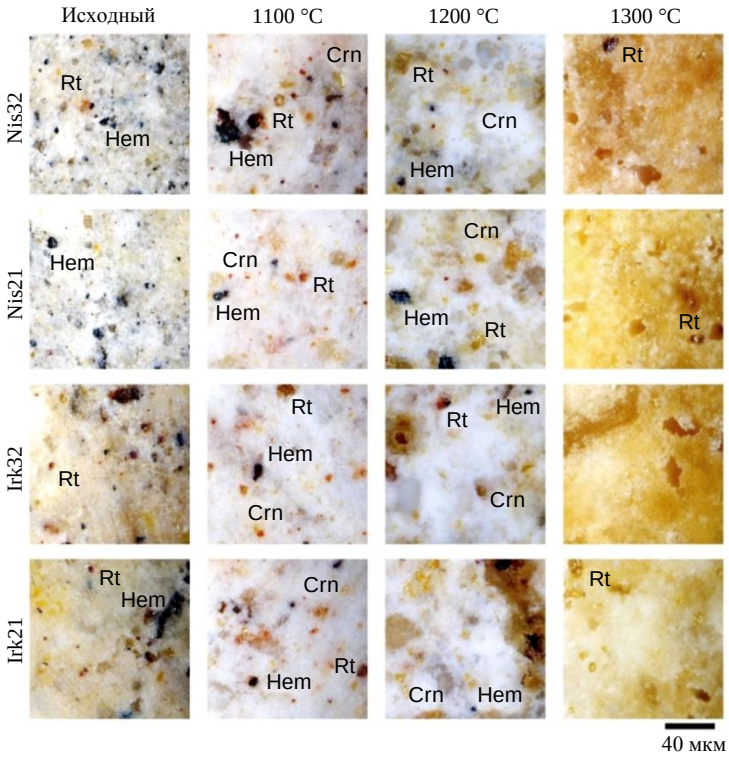


Рис.5. Морфоструктурные особенности полученных образцов керамики
Crn – корунд

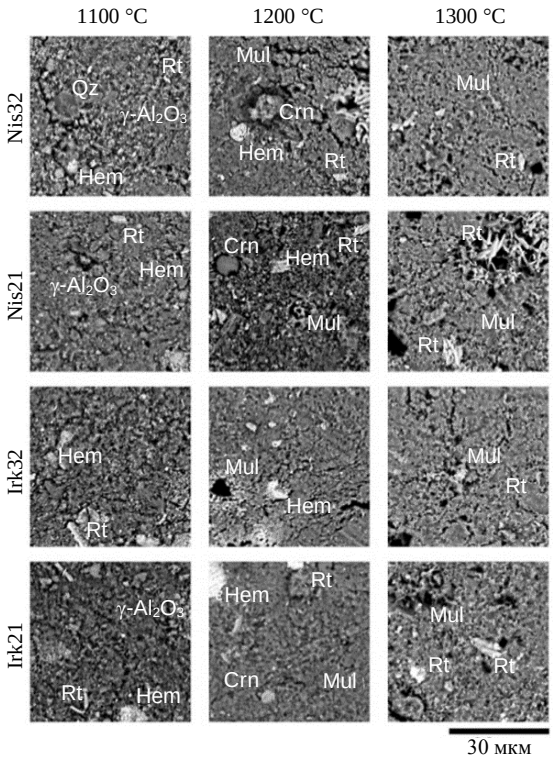


Рис.6. SEM-изображения образцов керамики. Режим упругоотраженных электронов

Технические характеристики полученных образцов керамики представлены в табл.4. С повышением температуры происходит заметное увеличение плотности полученных образцов керамики – пористость уменьшается, а плотность увеличивается. Для образцов, полученных при температуре 1100 °C, высокие значения открытой пористости обусловлены разложением бемита – при нагревании высвобождаются гидроксильные группы из его структуры, что может привести к образованию большого числа микропор. С повышением температуры обработки пористость уменьшается, несмотря на образование макропор. Параллельно происходит увеличение плотности образцов керамики. На процессы спекания и уплотнения образцов оказывают влияние процессы полиморфного превращения (например, γ-Al_2O_3 → корунд) [35]. С другой стороны, такие примеси, как CaO, служат модификаторами образования стеклообразной фазы и снижают температуру начала реакции кварца и кристобалита с Al_2O_3.

Таблица 4

Технические показатели синтезированных образцов керамики

Образец	*T*, °C	Кажущаяся плотность, г/см^3	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
Nis32	1100	1,91 ± 0,05	34,73 ± 2,97	18,18 ± 0,57	39 ± 0,2
	1200	2,11 ± 0,06	30,00 ± 4,34	14,20 ± 0,44	78 ± 0,4
	1300	2,17 ± 0,06	21,79 ± 2,41	10,03 ± 0,48	87 ± 0,4
Nis21	1100	2,02 ± 0,06	31,03 ± 4,16	15,34 ± 0,45	45 ± 0,2
	1200	2,19 ± 0,06	27,45 ± 4,27	12,50 ± 0,42	100 ± 0,5
	1300	2,25 ± 0,07	19,74 ± 2,34	8,77 ± 0,37	108 ± 0,5
Irk32	1100	1,98 ± 0,05	32,56 ± 3,27	16,42 ± 0,42	58 ± 0,3
	1200	2,09 ± 0,05	29,88 ± 3,24	14,29 ± 0,42	69 ± 0,3
	1300	2,17 ± 0,06	18,99 ± 2,88	8,72 ± 0,30	70 ± 0,3
Irk21	1100	1,99 ± 0,05	32,02 ± 3,54	16,10 ± 0,26	61 ± 0,3
	1200	2,10 ± 0,06	30,25 ± 2,59	14,37 ± 0,25	106 ± 0,5
	1300	2,22 ± 0,06	20,00 ± 2,37	9,01 ± 0,26	117 ± 0,6

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Из анализа данных табл.4 следует, что полученные образцы керамики имеют характеристики (кажущаяся плотность, пористость, прочность на сжатие), соответствующие требованиям для теплоизоляционных и химически стойких материалов, огнеупоров, и не уступают аналогам [17, 32].

Заключение

Зола-уноса – тонкодисперсный алюмосиликатный материал с однородным гранулометрическим составом – является сырьем для синтеза алюмосиликатных матриц с низкими энергозатратами за счет отсутствия необходимости помола исходных шихтовых материалов. Ее можно рассматривать в качестве перспективного вторичного сырьевого ресурса для производства керамики.

Получены образцы керамики с использованием маложелезистых бокситов в качестве корректирующего материала по Al_2O_3. Основной фазой является муллит. На основе данных термогравиметрического и рентгенографического фазового анализов определены последовательность и температурные области фазовых переходов в системе «зола-уноса – боксит», обоснован температурный режим обработки.

Установлено, что для образцов, полученных при температуре 1100 °С, общее содержание муллита не превышает 27 %, что коррелирует с таковым в шихте. При этом в системе остается избыток корунда. Увеличение температуры обработки приводит к формированию муллита в результате твердофазной реакции между кварцем и кристобалитом, перешедшими во временную жидкую фазу, и γ-Al_2O_3, образовавшимся при распаде бемита. Кристалличность образцов повышается. Также наблюдается увеличение доли фазы муллита-21, которая может образовывать твердые растворы с корундом. Общее содержание фазы муллита возрастает до 83-84 % (это значительно превосходит показатели, приводимые другими исследователями), в том числе с использованием добавок, интенсифицирующих процесс образования муллита.

Полученная керамика с указанными техническими показателями (плотность, пористость, прочность на сжатие) будет востребована в различных отраслях промышленности и строительства для защиты оборудования, конструкций и технологических процессов от экстремальных воздействий.

Представленные основы технологической разработки получения прочной, а при необходимости и пористой муллитовой керамики строительного и теплоизоляционного назначения, изготовленной с использованием техногенного сырья, важны для промышленно развитых регионов с высокой концентрацией теплоэнергетических и алюминиевых производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Таскин А.В., Федюк Р.С., Федотов Д.Р.* Комплексная переработка золошлаковых отходов углесжигающих электростанций и отходов углеобогащения // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 1 (167). С. 28-36. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-28-36

2. *Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Иванова А.Г., Кругляк Е.А.* Геополимеры на основе механоактивированных смесей золы ТЭЦ с природными карбонатами кальция и магния // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. Апатиты: Геологический институт КНЦ РАН, 2022. № 19. С. 144-148. DOI: 10.31241/FNS.2022.19.027

3. *Hasanuzzaman Md., Quddus Md.S., Saha M., Sharmin N.* Transformation of waste into wealth: Thermochemical conversion of coal fly ash to extract Al_2O_3 via alkali desilication and soda – lime assisted sintering // Chemistry of Inorganic Materials. 2026. Vol. 8. № 100143. DOI: 10.1016/j.cinorg.2026.100143

4. *Mingfei Xing, Xiaofang Wu, Zixin Li et al.* Rare earth element recovery and aluminum-rich residue production from high alumina fly ash by alkali pre-desilication enhance the mechanochemical extraction process // Process Safety and Environmental Protection. 2023. Vol. 175. P. 60-69. DOI: 10.1016/j.psep.2023.05.022

5. *Kumar A., Samadder S.R., Elumalai S.P.* Recovery of Trace and Heavy Metals from Coal Combustion Residues for Reuse and Safe Disposal: A Review // JOM. 2016. Vol. 68. № 9. P. 2413-2417. DOI: 10.1007/s11837-016-1981-3

6. *Делицын Л.М., Кулумбегов Р.В., Попель О.С. и др.* Переработка золошлаковых отходов угольных электростанций и извлечение из них промышленной продукции (обзор) // Теплоэнергетика. 2025. № 3. С. 39-58. DOI: 10.56304/S0040363624700747

7. *Красный Б.Л., Иконников К.И., Лемешев Д.О., Сизова А.С.* Летучая зола как техногенное сырье для получения огнеупорных и изоляционных керамических материалов (обзор) // Стекло и керамика. 2021. Т. 94. № 2. С. 9-19.

8. *Kotova O.B., Shabalin I.N., Shushkov D.A., Kocheva L.S.* Hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash // Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics. 2016. Vol. 115. Iss. 3. P. 152-157. DOI: 10.1179/1743676115Y.0000000063

9. *Yang Luo, Shuhua Ma, Shili Zheng et al.* Mullite-based ceramic tiles produced solely from high-alumina fly ash: Preparation and sintering mechanism // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 732. P. 828-837. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.179

10. *Guanghui Li, Qunzhen Bu, Hu Sun et al.* Cost-Effective and Sustainable Preparation of Porous Mullite-Based Ceramics Combining MoO_3 Recovery from Industrial Calcine // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. Vol. 8. Iss. 19. P. 7290-7299. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00079

11. *Vakalova T., Sergeev N., Tolegenov D., Tolegenova D.* High-strength building ceramics based on fly ash – red mud mixtures // Magazine of Civil Engineering. 2023. Vol. 121. Iss. 5. № 12104. DOI: 10.34910/MCE.121.4

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

12. *Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Карасева Т.А.* Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). С. 54-63. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63

13. *Акимочкина Г.В., Фоменко Е.В., Фадеева Н.П. и др.* Высокопрочная пористая керамика на основе дисперсных микросфер летучих зол и перлита // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2024. Т. 17 (3). С. 339-349.

14. *Сасыкова Л.Р., Гильмундинов Ш.А., Масенова А.Т. и др.* Катализаторы на металлических и керамических носителях для нейтрализации отходящих газов промышленности и автотранспорта // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химия и технологии. 2016. Т. 3. № 417. С. 135-144.

15. *Носков А.С.* Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов // Вестник Российской академии наук. 2022. Т. 92. № 10. С. 940-949. DOI: 10.31857/S0869587322100085

16. *Mengdan Huo, Tong Yu, Yu Wang et al.* In-situ Ti doping induces distortion of mullite whiskers in fly ash-based ceramic membranes for enhanced oil-water separation performance // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2025. Vol. 13. Iss. 6. № 119281. DOI: 10.1016/j.jece.2025.119281

17. *Roy R., Das D., Rout P.K.* Mullite Ceramics Derived from Fly Ash Powder by Using Albumin as an Organic Gelling Agent // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2023. Vol. 13. Iss. 4. № 339. DOI: 10.33263/BRIAC134.339

18. *Beiyue Ma, Chang Su, Xinming Ren et al.* Preparation and properties of porous mullite ceramics with high-closed porosity and high strength from fly ash via reaction synthesis process // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 803. P. 981-991. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.272

19. *Zhengbo Li, Yuhao Peng, Hongda Ren et al.* Co-sintering of bauxite tailings and fly ash for low-density ceramic proppants: Sintering mechanism and process optimization // Ceramics International. 2025. Vol. 51. Iss. 26. Part C. P. 51267-51277. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.08.353

20. *Yingchao Dong, Hui Wu, Fenglin Yang, Stephen Gray.* Cost and efficiency perspectives of ceramic membranes for water treatment // Water Research. 2022. Vol. 220. № 118629. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118629

21. *Wan Fan, Dong Zou, Jingrui Xu et al.* Enhanced Performance of Fly Ash-Based Supports for Low-Cost Ceramic Membranes with the Addition of Bauxite // Membranes. 2021. Vol. 11. Iss. 9. № 711. DOI: 10.3390/membranes11090711

22. *Zou Xinwei, Hou Ruyuan, Hao Jianying et al.* The low temperature preparation of ultra low-density ceramic proppants by adding fly ash // Ceramics-Silikáty. 2020. Vol. 64. Iss. 2. P. 107-114. DOI: 10.13168/cs.2019.0055

23. *Яроцкая Е.Г., Федоров П.П.* Муллит и его изоморфные замещения. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. № 4. С. 537-544. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/626

24. *Грушко И.С.* Пути формирования и особенности развития кристаллической фазы в аморфном материале // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 585-604. DOI: 10.31857/S0132665120060104

25. *Koshy P., Ho N., Zhong V. et al.* Fly Ash Utilisation in Mullite Fabrication: Development of Novel Percolated Mullite // Minerals. 2021. Vol. 11. Iss. 1. № 84. DOI: 10.3390/min11010084

26. *Котова О.Б., Устюгов В.А., Шиенг Сан, Понарядов А.В.* Получение муллита: фазовые трансформации каолинита, термодинамика процесса // Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 129-135. DOI: 10.31897/PMI.2022.43

27. *Wei Lian, Yan Liu, Wenjie Wang et al.* Preparation of environmentally friendly low-cost mullite porous Ceramics and the effect of Waste Glass Powder on structure and mechanical Properties // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. 2022. Vol. 9. Iss. 2. P. 577-585. DOI: 10.1007/s40684-021-00333-8

28. *Dey S., Ray D., Mondal A., Parya T.K.* Effect of yttria on sintering and microstructural behavior of reaction sintered mullite based on bauxite, fly ash and precipitated silica // Ceramics International. 2018. Vol. 44. Iss. 9. P. 10087-10093. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.214

29. *Mao Fu, Jing Liu, Xinfa Dong et al.* Waste recycling of coal fly ash for design of highly porous whisker-structured mullite ceramic membranes // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39. Iss. 16. P. 5320-5331. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.042

30. *Mahnicka-Goremikina L., Rundans M., Goremikins V. et al.* Effect of Microsize and Nanosize TiO_2 on Porous Mullite-Alumina Ceramic Prepared by Slip Casting // Materials. 2024. Vol. 17. Iss. 24. № 6171. DOI: 10.3390/ma17246171

31. *Olcoski T.A., Chinelatto A.L., Chinelatto A.S.A.* Effect of MgO addition on the sinterability and mechanical properties of mullite ceramics // Cerâmica. 2021. Vol. 67 (383). P. 261-268. DOI: 10.1590/0366-69132021673833075

32. *Jian-bin Zhu, Hong Yan.* Microstructure and properties of mullite-based porous ceramics produced from coal fly ash with added Al_2O_3 // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. 2017. Vol. 24. Iss. 3. P. 309-315. DOI: 10.1007/s12613-017-1409-2

33. *Zhiwen Zhu, Zhaoling Wei, Wenping Sun et al.* Cost-effective utilization of mineral-based raw materials for preparation of porous mullite ceramic membranes via *in-situ* reaction method // Applied Clay Science. 2016. Vol. 120. P. 135-141. DOI: 10.1016/j.clay.2015.11.020

34. *Zhentao Cui, Tianran Hao, Shuaifeng Yao, Hongliang Xu.* Preparation of porous mullite ceramic supports from high alumina fly ash // Journal of Material Cycles and Waste Management. 2023. Vol. 25. Iss. 2. P. 1120-1129. DOI: 10.1007/s10163-023-01598-8

35. *Беляев И.В., Степнов А.А., Могильников П.С., Киреев А.В.* Влияние температуры термообработки на дилатометрические и денсиметрические характеристики плазменнонапыленной керамики Al_2O_3 // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 771-777. DOI: 10.31857/S0002337X22070041

***Авторы*: Алексей Викторович Понарядов,** *младший научный сотрудник* (*Институт геологии имени академика Н.П.Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Республика Коми, Россия*), *avponaryadov@geo.komisc.ru*, *https://orcid.org/0000-0003-1166-2408*, **Ольга Борисовна Котова,** *д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник* (*Институт геологии имени академика Н.П.Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Республика Коми, Россия*), *https://orcid.org/0000-0001-8448-3385*, **Дмитрий Александрович Шушков,** *канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник* (*Институт геологии имени академика Н.П.Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Республика Коми, Россия*), *https://orcid.org/0000-0002-7856-8080*.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0