

производства и улучшения теплотехнических характеристик изделий.

6. Значительная часть сырья позволяет получать достаточно прочные лабораторные образцы после обжига (при прогнозируемой марке натуральных образцов М150 – 250). По рекомендации ФГУ «Территориальный фонд информации по природным ресурсам и охране окружающей среды Иркутской области» большая часть месторождений нуждается в корректировании состава шихт и может быть использована для изготовления рядовых керамических изделий.

7. Для изготовления лицевого изделий необходим поиск новых сырьевых ресурсов, в качестве которых целесообразно использовать дисперсные отходы металлургии (пыль газоочистки ферросплавов и др.) [1, 2, 3].

#### Литература

1. Лохова Н.А., Рыжкова Н.Д., Косых А.В., Макарова И.А., Гура З.И., Нехода Д.В. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических

изделий: пат. 2269500 Рос. Федерация. № 2004120009/03; заявл. 30.06.04; опубл. 10.02.06, Бюл. № 4. 3 с.

2. Макарова И.А., Лохова Н.А., Гура З.И., Зими́на Е.Ю., Николаева Е.А., Мазурова К.С. Сырьевая смесь и способ изготовления керамических изделий: пат. 2287501 Рос. Федерация. № 2005119821/03; заявл. 27.06.05, Бюл. № 32. 3 с.

3. Макарова И.А., Лохова Н.А., Гура З.И., Николаева Е.А., Грошева Л.В., Иванова Е.С. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий: пат. 2317277 Рос. Федерация. № 2005119821/03; заявл. 27.06.05; опубл. 20.11.06, Бюл. № 5, 3 с.

#### References

1. Pat. 2269500 Russian Federation, S04V IPC 35/16. Raw mix for the production of power-new ceramic / Lokhova N.A., Ryzhkova N.D., Kosykh A.V., Makarova I.A., Gura Z.I., Nekhoda D.V.; applicant and patentee Bratsk State University Press, 2006, Bull. № 4, 3 p.

2. Pat. 2287501 Russian Federation, S04V IPC 35/16, 33/132. Feed mixture and method fabrication of ceramic / Makarova I.A., Lokhova N.A., Gura Z.I., E.Yu. Zimina, Nikolaev E.A., Mazurova K.S. applicant and patentee Bratsk State University Press, 2006, Bull. № 32, 3 p.

3. Pat. 2317277 Russian Federation, S04V IPC 35/14. Raw mix for the production of power-new ceramic / Makarova I.A., Lokhova N.A., Gura Z.I., E.A. Nikolaeva, Grosheva L.V., Ivanova E.S. applicant and patentee's Bratsk State University Press, 2008, Bull. № 5, 3 p.

УДК 691.41

## Фазаобразование в золокремнеземистом керамическом материале

Н.А. Лохова<sup>a</sup>, М.И. Цинделиани<sup>b</sup>

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

<sup>a</sup>nlokhova@yandex.ru, <sup>b</sup>kuklajoty@rambler.ru

Статья поступила 8.11.2012, принята 10.02.2013

*В последнее время уделяется большое внимание совершенствованию технологии производства керамических стеновых изделий, внедрению в технологический процесс нетрадиционного и техногенного сырья. Поскольку кирпич является, по существу, местным строительным материалом, то организовывать его выпуск приходится из сырья, имеющегося в каждом регионе. В связи с этим перед исследователями встают задачи создания керамического материала с повышенными физико-механическими свойствами на основе местного сырья, с применением различных техногенных отходов производства и нетрадиционных видов минерального сырья (шлаков, зол, различных стоков и осадков, некондиционных материалов и т. д.), а также снижения энергетических затрат при производстве. Среди промышленных отходов одно из первых мест по объему образования занимают золы от сжигания твердых видов топлива. Зола-унос в сочетании с кремнеземсодержащим компонентом позволяет синтезировать техногенные шихты, приближенные по химическому составу к глинистому сырью. В статье приведены результаты рентгенофазового анализа керамических стеновых материалов на основе высококальциевой и низкокальциевой золы-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения.*

**Ключевые слова:** высококальциевая зола-унос, низкокальциевая зола-унос, пыль газоочистки ферросплавного производства, фазовые превращения, стеновая керамика.

## Phase formation in fly-ash-silica ceramic materials

N.A. Lokhova<sup>a</sup>, M.I. Tsindeliani<sup>b</sup>

Bratsk State University, 40, Makarenko str., Bratsk, Russia

<sup>a</sup>nlokhova@yandex.ru, <sup>b</sup>kuklajoty@rambler.ru

Received 8.11.2012, accepted 10.02.2013

*Recently, much attention has been paid to improving the technology of ceramic wall products manufacture, the introduction of non-conventional and man-made materials to the process. Since brick is, in essence, a local building material, its manufacture has to be organized from the raw materials available in the region. In this connection, the researchers face the task of developing ceramic ma-*

terial with the improved physical and mechanical properties based on the local raw materials using various industrial waste and non-conventional types of minerals (slag, ash, various waste water and rainfalls, substandard materials, etc.), as well as reducing energy consumption during production. Among industrial waste, furnace bottom ash ranks first as to formation volume. Fly ash in combination with silica-component allows the synthesis of industrial batch in chemical composition similar to clay raw material. The results of the X-ray analysis of ceramic wall materials based on high-calcium and low-calcium fly ash from the Irsha Borodino field coal combustion.

**Key words:** high-calcium fly ash, low-calcium fly ash, dust, gas purification ferroalloy production, phase transformations, wall ceramics.

Одна из серьезных проблем керамической промышленности – отсутствие высококачественного сырья, основные запасы которого сосредоточены на Украине. Поскольку кирпич является, по существу, местным строительным материалом, то организовывать его выпуск приходится из сырья, имеющегося в каждом регионе. В связи с этим перед исследователями встают задачи создания керамического материала с повышенными физико-механическими свойствами на основе местного сырья с применением различных техногенных отходов производства и нетрадиционных видов минерального сырья (шлаков, зол, различных стоков и осадков, некондиционных материалов и т. д.), а также снижения энергетических затрат при производстве [1].

В последнее время уделяется большое внимание совершенствованию технологии производства керамических стеновых изделий, внедрению в технологический процесс нетрадиционного и техногенного сырья.

Проблема утилизации отходов является актуальной задачей. Ее решение предполагает разработку эффективных технологий, что позволит ликвидировать крупнотоннажные отвалы отходов.

Среди промышленных отходов одно из первых мест по объему образования занимают золы от сжигания твердых видов топлива. В БрГУ установлена возможность изготовления золокерамики на основе высококальциевой золы-унос и пыли газоочистки ферросплавного производства [2 – 7]. Также целесообразно рассматривать низкокальциевые золы, образующиеся на ряде энергетических предприятий, как пригодное сырье для изготовления керамических изделий с улучшенными показателями качества продукции.

**Цель работы:** исследование и сравнительный анализ особенностей фазообразования стеновых керамических материалов рационального состава из техногенного сырья.

Были проведены исследования фазовых превращений при обжиге оптимальных составов, мас. %: *состав 1* – высококальциевая зола-унос (65 %) + пыль газоочистки ферросплавного производства (35 %) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1%); *состав 2* – низкокальциевая зола-унос (65 %) + ПГО (35 %) + эмульсия таллового пека (ЭТП) в водном растворе [2].

Зола-унос (З-У) является отходом от сжигания топлива, который выносится дымовыми газами из топки котла и улавливается золоуловителями. Зола-унос представляет собой дисперсный материал, в котором размер частиц, в основном, менее 0,16 мм. Ежегодное образование золы-уноса на Иркутской ТЭС-7 г. Братска от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения колеблется от 21 до 24 тыс. т. В настоящее время в отвалах накоплено более миллиона тонн зольных отходов.

Пыль газоочистки ферросплавного производства (ПГО) – многотоннажный высокодисперсный отход

(удельная поверхность по ПСХ-2 = 3900-4300  $\text{см}^2/\text{г}$ ), образующийся на ОАО «Братский завод ферросплавов» («БЗФ»). Ежегодное образование ПГО на ОАО «БЗФ» – 12000 т/год, из них утилизируется 700 т/год, а оставшаяся часть направляется в шламонакопители.

Химические составы ПГО и зол приведены в табл. 1. Меньшее содержание оксидов кальция и магния в низкокальциевой золе-унос Иркутской ТЭС-7 обусловлено подшихтовкой к углю Ирша-Бородинского месторождения углей других месторождений (Азейского, Мугунского) [3].

Зола-унос в сочетании с кремнеземсодержащим компонентом (ПГО) позволяет синтезировать техногенные шихты, приближенные по химическому составу к глинистому сырью.

Оксиды кальция и магния являются опасными соединениями, вызывающими негативные процессы как при изготовлении золокремнеземистого материала, так и при его использовании.

Изменения фазового состава образцов в процессе термообработки оценивались методом рентгенофазового анализа по выбранным аналитическим линиям следующих фаз: кварц ( $d/n = 0,334$  нм),  $\text{MgO}$  ( $d/n = 0,210$  нм),  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 0,303$  нм), гематит ( $d/n = 0,269$  нм), магнетит ( $d/n = 0,254$  нм), диопсид ( $d/n = 0,299$  нм), геленит ( $d/n = 0,285$  нм), полевые шпаты ( $d/n = 0,320$  и  $0,349$  нм), кристобалит ( $d/n = 0,407$  нм), муллит ( $d/n = 0,220$  и  $0,540$  нм).

У образцов *состава 1* фазовые исследования проведены в температурном диапазоне 600...1050 °С, у *состава 2* – в интервале температур 100...1000 °С (рис. 2 и 3).

Исследования показали (рис. 1), что при нагревании от 700 до 800 °С образцов *состава 1* содержание кварца существенно снижается, затем снова растет (от 800 до 850 °С и от 900 до 950 °С). Присутствие оксида магния сохраняется до 900 °С, кальцита – до 700 °С, оксида кальция – до 800 °С. Содержание гематита снижается до 800 °С, затем немного повышается (до 900 °С). Появление диопсида, геленита и полевых шпатов отмечено при 950 °С. Повышение температуры до 1050 °С приводит к интенсивному росту рефлексов диопсида и полевых шпатов.

При нагревании от 100 до 1000 °С образцов *состава 2* (рис. 2), включений оксида кальция и магния не обнаружено. Это обусловлено относительно низким содержанием данных оксидов в низкокальциевой золе-унос (табл. 1). Присутствие кальцита зафиксировано при 450 °С. Содержание кварца существенно изменяется во всем интервале температур. Максимальное его значение зафиксировано при 850 °С. Содержание гематита резко возрастает при 950 °С. Существенным дополнением в палитре фаз образцов *состава 2* является присутствие муллита и кристобалита. Фаза муллита проявляется на всем температурном интервале, что

свидетельствует о его наличии в исходной низкокальциевой золе-унос. Максимальное значение ее содержания зафиксировано при 950 °С. Появление диопсида наблюдается при 450 °С, геленита – при 700, 750 и

950 °С. Повышение температуры от 850 до 1000 °С приводит к интенсивному росту рефлексов кристобалита. Появление полевых шпатов фиксируется в температурном интервале 650 ...1000 °С.

Таблица 1

Химический состав золы-унос Иркутской ТЭС-7 и ПГО ОАО «БЗФ»

Содержание, мас. %	Пыль газоочистки ферросплавного производства	Высококальциевая зола-унос	Низкокальциевая зола-унос
SiO <sub>2</sub>	70,63	50,5	49,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76	8,4	6,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09	8,8	23,9
CaO ( в т. ч. CaO <sub>своб</sub> )	0,54	27,5 (6,45)	11,8 (0,2)
SO <sub>3</sub>	–	1,5	1,2
ППП	11,39	не более 2	не более 2
Na <sub>2</sub> O	1,15	0,1	0,2
K <sub>2</sub> O	3,25	0,6	0,8
MgO	2,44	1,7	1,3

Таблица 2

Интенсивность аналитических пиков для композиции «низкокальциевая зола-унос + ПГО + ЭТП»

Кристаллические фазы (d/n, нм)	Интенсивность пиков (мм) при различных температурах термообработки, °С																	
	100	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
Кварц (0,334)	108	85	86	102	74	88	71	67	69	63	85	85	68	103	126	88	116	91
CaCO <sub>3</sub> (0,303)	–	–	–	–	–	–	13	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,269)	19	16	11	18	17	17	14	8	16	17	18	18	14	21	15	25	57	23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (0,254)	7	2	2	3	3	5	30	3	13	3	4	1	3	4	6	8	8	7
Полевые шпаты(0,349)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	18	15	18	30	29	28	22	20
Геленит (0,285)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8	–	10	–	–	15	–
Муллит (0,540)	12	10	13	12	12	14	11	10	13	7	12	15	8	13	10	13	13	13
Кристобалит (0,407)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	14	31	81
Диопсид (0,299)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15	–
Муллит (0,220)	20	15	15	18	16	18	13	13	16	10	18	21	15	22	18	22	28	20

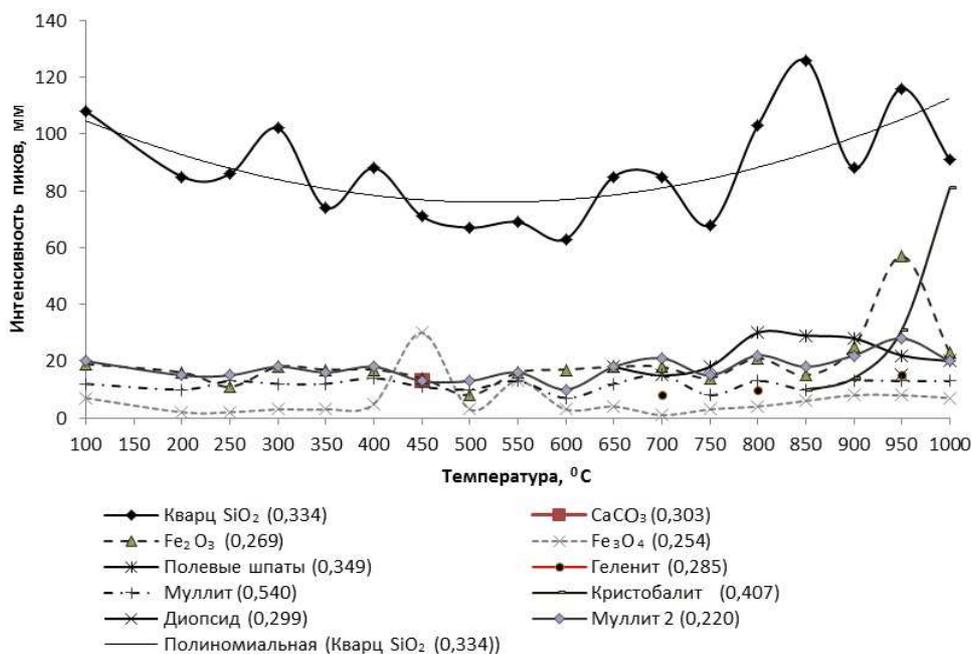


Рис. 1. Интенсивность аналитических пиков для композиции «низкокальциевая зола-унос + ПГО + ЭТП»

Интенсивность аналитических пиков для композиции «высококальцевая зола-унос + ПГО +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ »  
(по данным С.М. Максимовой [2])

Кристаллические фазы (d/n, нм)	Интенсивность пиков (мм) при различных температурах термообработки, °С							
	600	700	800	850	900	950	1000	1050
Кварц (0,334)	120	180	112	175	158	200	147	118
$\text{CaCO}_3$ (0,303)	23	15	-	-	-	-	-	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0,269)	30	30	22	25	25	19	17	9
$\text{CaO}$ (0,240)	7	10	10	-	-	-	-	-
$\text{MgO}$ (0,210)	23	26	27	15	17	-	-	-
Диопсид (0,299)	-	-	-	-	-	63	119	116
Полевые шпаты (0,320)	-	-	-	-	-	26	47	41
Геленит (0,285)	-	-	-	-	-	52	-	-

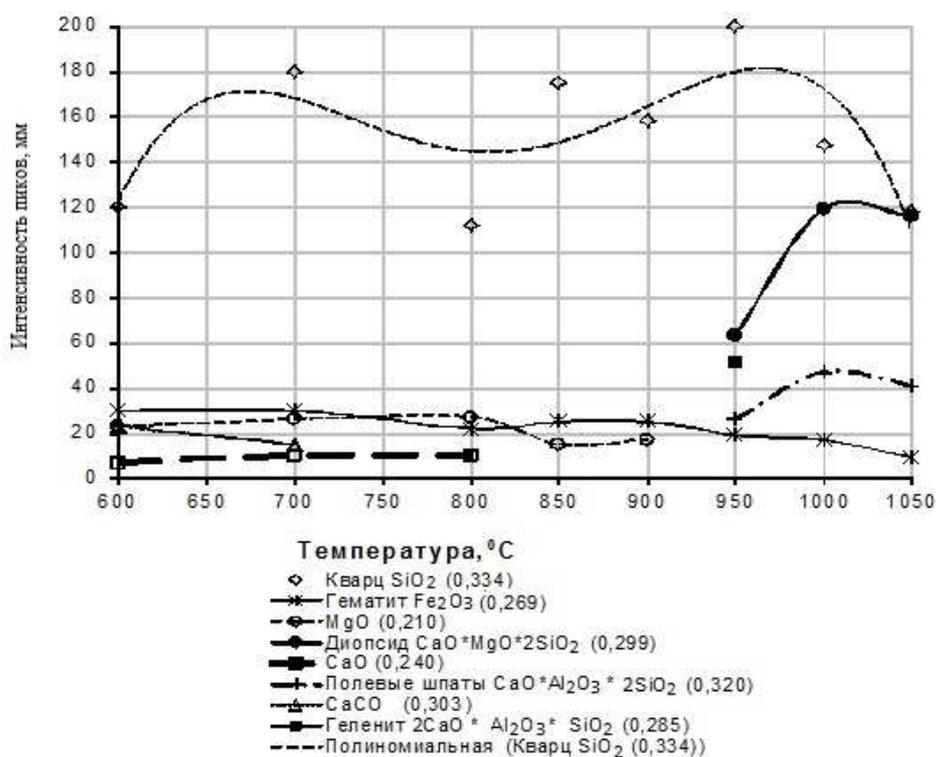


Рис. 2. Интенсивность аналитических пиков для композиции «высококальцевая зола-унос + ПГО +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ »

Таким образом, сравнение фазовых изменений в предлагаемых композициях выявило:

1) благодаря комплексному взаимодействию компонентов шихты *состава 1* (высококальцевая зола-унос (65 %) + ПГО (35 %) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 %)) при 850...950 °С происходит полное связывание опасных свободных оксидов кальция и магния в высокопрочные долговечные минералы типа полевых шпатов и диопсида [2, 8];

2) в шихте *состава 2* на основе низкокальцевой золы-унос вообще не обнаружено включений свободных оксидов кальция и магния, что объясняется пониженным содержанием этих оксидов в исходной золе;

3) у образцов *состава 2* формирование полевых шпатов происходит при более низкой температуре (650 °С), чем у образцов *состава 1* (950 °С);

4) у золокремнеземистого материала *состава 2* выявлено формирование в черепке муллита и кристобалита, что явно отличает его от золокремнеземистого материала *состава 1*. Наличие муллита во всем исследуемом температурном интервале обусловлено присутствием его в исходной низкокальцевой золе;

5) формирование геленита в образцах *состава 2* проявляется на более раннем этапе термообработки (700 °С), чем у образцов *состава 1* (950 °С);

6) фазовый состав материалов, обожженных при 1000 °С, на основе высококальцевой золы-унос включает четыре основные фазы: кварц, гематит, диопсид и полевые шпаты, а черепок на основе низкокальцевой золы-унос содержит шесть основных фаз: кварц, кристобалит, муллит, гематит, полевые шпаты и магнетит.

### Литература

1. Гончаров Ю.И., Гридчин А.М., Лесовик В.С. Состояние и перспективы развития строительного материаловедения в России // Современные проблемы строительного материаловедения: тр. 7 академических чтений РААСН. Белгород, 2001. Ч.1. С.86-93.
2. Максимова С.М. Стеновые керамические материалы пониженной средней плотности на основе высококальциевой золы и микрокремнезема: дис. ... канд. техн. наук. Братск, 2002. 216 с.
3. Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема: моногр. Братск: БрГТУ, 2002. 163 с.
4. Лохова Н.А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья: моногр. Братск: БрГУ, 2009. 268 с.
5. Лохова Н.А., Косых А.В., Максимова С.М. Изучение возможности получения обжиговых поризованных материалов на основе высококальциевой золы // Проблемы строительства, инженерного обеспечения и экологии городов: сб. материалов III междунар. науч.-практической конф. Ч. II. Пенза, 2001. С. 154-156
6. Лохова Н.А., Максимова С.М., Рубайло И.С. Исследование возможности изготовления стеновых керамических материалов на

основе высококальциевой золы // Изв. вузов. Строительство. 2001. № 6. С. 37-40.

### References

1. Goncharov Yu.I., Gridchin A.M., Lesovik V.S. The state of and prospects for the development of building materials technology in Russia // *Sovremennye problem stroitel'nogo materialovedeniya*: tr. 7 akad. chteny RAASN. Belgorod, 2001. Ch. 1. S.86-93.
2. Maksimova S.M. Underdense wall ceramics based on high-lime ash and silica fume: dis. ... kand. tekhn. nauk. Bratsk, 2002. 216 s.
3. Lokhova N.A., Makarova I.A., Patramanskaya S.V. Fired materials based on silica fume: monogr. Bratsk: BrGTU, 2002. 163 s.
4. Lokhova N.A. Frost-resistant ceramic construction materials and products based on silica material: monogr. Bratsk: BrGU, 2009. 268 s.
5. Lokhova N.A., Kosykh A.V., Maksimova S.M. Study of the possibilities to produce fired porous materials based on high-lime ash // *Problemy stroitel'stva, inzhenernogo obespecheniya i ekologii gorodov: sb. materialov III mezhdunar. nauch.-prakticheskoy konf. Ch. II. Penza, 2001. S. 154-156.*
6. Lokhova N.A., Maksimova S.M., Rubaylo I.S. Feasibility study of manufacturing wall ceramic materials based on high-lime ash // *Izv. vuzov. Stroitel'stvo*. 2001. № 6. S. 37-40.

УДК 624.131

## Вероятностные характеристики грунтового массива Восточно-Сибирского региона

С.И. Васильев<sup>1, a</sup>, С.П. Ереско<sup>2, b</sup>, В.Г. Жубрин<sup>2, c</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный 82, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, пр-т им. газеты «Красноярский рабочий» 31, Красноярск, Россия

<sup>a</sup>s-vasilev1@yandex.ru, <sup>b</sup>eresko07@mail.ru, <sup>c</sup>sibniisdm@vfil.ru

Статья получена 30.10.2012, принята 10.02.2013

*Приведены результаты исследования частоты встречаемости гравийно-галечниковых включений в грунтах Восточно-Сибирского региона. Предложено разделить включения в сезонно-мерзлых грунтах на десять фракций, включающие в себя крупнообломочные и обломочные включения, а также гравийно-галечниковые фракции. Доказано, что частота встречаемости отдельных групп фракционного состава гравийно-галечниковых включений в грунтах Сибири подчиняется закону распределения Пуассона, произведена оценка вероятности распределения включений. В работе сделан детальный анализ фракционного состава грунтов всех регионов, входящих в состав Восточной Сибири – Красноярского края, Иркутской области, республики Саха, республики Бурятия, отдельно рассмотрена перспективная для строительства территория Байкало-Амурской магистрали. В качестве исходной информации использованы паспорта грунтов исследуемого региона, которые позволили определить наиболее вероятные гранулометрические составы грунтов путем перебора возможных вариантов с использованием полученных распределений, для этого рекомендован полином четвертой степени и табличные данные показателей степени коэффициентов. Выдвинута аксиома, что по закону распределения гравийно-галечниковые включения в грунтах Восточной Сибири разделяются на две группы, для проверки этой гипотезы использовался критерий согласия Пирсона, критерий согласия подтвердил правильность выравнивания размерных рядов частоты встречаемости фракций по закону Пуассона. Уровень значимости критерия согласия определен из таблицы значений квантилей. По параметру распределения и уровню значимости гипотезы аргументировано образование двух кластеров.*

**Ключевые слова:** грунты, гравийно-галечниковые включения, фракционный состав, вероятность и закон распределения, частота встречаемости, закон распределения, плотность вероятности, роторные траншейные экскаваторы.