



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008149680/03, 16.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.12.2008

(45) Опубликовано: 27.04.2010 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: САЙБУЛАТОВ С.Ж.

Ресурсосберегающая технология  
керамического кирпича на основе зол ТЭС. -  
М.: Стройиздат, 1990. SU 1763419 A1,  
22.09.1992. RU 2270178 C1, 20.02.2006. RU  
2062767 C1, 27.06.1996. US 2007/087932 A1,  
19.04.2007.

Адрес для переписки:

620137, г.Екатеринбург, ул. Студенческая, 16,  
ВНИИМТ, патентный отдел, В.А.  
Щербининой

(72) Автор(ы):

Земляной Кирилл Геннадьевич (RU),  
Михайлова Надежда Александровна (RU),  
Иванова Алевтина Валерьяновна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Закрытое акционерное общество "Гранула"  
(RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ ДЛЯ ЗОЛОКЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Способ получения сырьевой смеси для золокерамических стеновых материалов может быть использован в производстве несущих и облицовочных стеновых строительных, а также теплоизоляционных материалов для металлургического оборудования, изготавливаемых на основе отхода производства - золы от сжигания углей. Техническим результатом изобретения является повышение физико-механических свойств и снижение энергозатрат. Способ получения сырьевой смеси для золокерамических стеновых материалов

включает приготовление шликера совместным мокрым помолом глины и алюмосиликатной щелочесодержащей спекающей добавки. Смешивание шликера с расчетным количеством золы, при следующем соотношении компонентов по сухой массе, мас. %: глина - 8-50; алюмосиликатная щелочесодержащая спекающая добавка - 5-40; зола от сжигания углей - 20-90. При этом в шликер вводят по сухой массе 0,1-1,0 мас. % органического и/или неорганического диспергатора-пластификатора. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 387 617 C1

RU 2 387 617 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**C04B 33/135** (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008149680/03, 16.12.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**16.12.2008**

(45) Date of publication: **27.04.2010 Bull. 12**

Mail address:  
**620137, g.Ekaterinburg, ul. Studencheskaja, 16,  
VNIIMT, patentnyj otdel, V.A. Shcherbinin**

(72) Inventor(s):

**Zemljanoj Kirill Gennad'evich (RU),  
Mikhajlova Nadezhda Aleksandrovna (RU),  
Ivanova Alevtina Valer'janovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Granula"  
(RU)**

## (54) METHOD FOR PRODUCTION OF RAW MATERIALS MIX FOR ASH-CERAMIC WALL MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: construction.

SUBSTANCE: method for production of raw materials mix for ash-ceramic wall materials may be used in production of beating and facing wall construction and also heat insulation materials for metallurgical equipment, which are manufactured on the basis of production waste - ash from burning of coals. Method for production of raw materials mix for ash-ceramic wall materials includes production of slurry by joint wet grinding of clay and silica-

alumina alkali-containing sintering additive. Mixing of slurry with rated amount of ash, at the following ratio of components by dry mass, wt %: clay - 8-50; silica-alumina alkali-containing sintering additive - 5-40; ash from burning of coals - 20-90. At the same time, according to dry mass, 0.1-1.0 wt % of organic and/or inorganic disperser-plasticiser is added into slurry.

EFFECT: increased physical and mechanical properties and reduction of power inputs.

2 cl, 1 tbl

RU 2 387 617 C1

RU 2 387 617 C1

Изобретение относится к промышленности строительных материалов (изделий) и может быть использовано в производстве несущих и облицовочных стеновых строительных, а также теплоизоляционных материалов для металлургического оборудования, изготавливаемых на основе отхода производства - золы от сжигания углей.

Из уровня техники известны составы сырьевых смесей на основе золы уноса тепловых электростанций (ТЭС) и способы изготовления из них золокерамических строительных материалов. Известна сырьевая смесь для изготовления облицовочной плитки для внешней облицовки зданий (RU 2323194, опубл. 2008 г.) [1]. Смесь содержит в мас. %: золу ТЭС (40÷48), глину (38÷42), фосфорный шлак (4÷8), известь (8÷10). Способ получения изделий из этой смеси включает размол глины в порошок, смешивание с предварительно размолотым фосфорным шлаком, добавку извести, формование плитки, автоклавную обработку в атмосфере насыщенного пара при давлении 0,9 МПа и температуре 170÷180°С в течение 8÷10 часов.

Известна сырьевая смесь для стеновых блоков и панелей для строительства складских и животноводческих помещений, гаражей (RU 2326852, опубл. 2008 г.) [2]. Эта смесь содержит в мас. %: золу ТЭС (40÷50), глину (40÷50), едкий натр (2÷4), молотый граншлак силикомарганца (6÷8). К молотому граншлаку силикомарганца добавляют едкий натр, смешивают, выдерживают полученную массу в течение 2÷3 часов, затем в нее добавляют золу ТЭС и глину. Из сырьевой смеси влажностью 7÷9% формуют полусухим способом изделия, которые обжигают при температуре 950÷1000°С.

Известна также сырьевая смесь для стеновых материалов (RU 2304123, опубл. 2007 г.) [3], которая содержит в мас. %: золу ТЭС (50÷60), глину (30÷40), каустический магnezит (5÷7), керамический бой (3÷5). Получение этой смеси также предполагает смешение исходных компонентов.

Как видно из источников [1÷3], сырьевые смеси, различающиеся по составу и процессу приготовления, направлены на решение одной и той же задачи - повышение механической прочности материалов, получаемых из этих смесей. При этом, несмотря на достаточно высокое количественное содержание в их составе золы ТЭС, она выступает в них, как отошающая добавка и дополнительный источник энергии при обжиге, а не основной компонент.

Известен способ получения сырьевых смесей для золокерамических материалов с широким спектром физико-механических свойств, где зола ТЭС используется, как основной источник сырья для производства керамических стеновых материалов (С.Ж.Сайбулатов "Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС", М.: Стройиздат, 1990 г.) [4]. Согласно известному способу золу ТЭС пластифицируют связующими добавками, в качестве которых применяют различные глины. Для оптимальной композиции зологлиняных смесей рекомендовано содержание в них 15÷25% высокопластичной или 25÷35% среднепластичной глины. При этом известный способ [4] включает смешивание глины и золы с доувлажнением полученной шихты до влажности 17÷25%. Для получения изделий шихту обрабатывают на камневыделительных вальцах тонкого помола, формуют на прессе пластического формования без вакуумирования первичный брус ("валюшку"), вылеживают "валюшку" не менее 24 часов, пластическим методом формуют брус, который режут на отдельные изделия, сушат в туннельных или камерных сушилках при максимальной температуре 85÷110°С до остаточной влажности 1,5÷10,7%, а затем обжигают в периодических печах при максимальной температуре обжига 1100÷1180°С.

Полученные золокерамические стеновые материалы - полнотельный и пустотельный зольные кирпичи и золокерамический камень, обладают следующими физико-механическими свойствами: прочность при сжатии 10÷60 МПа, при изгибе - 2.5÷20 МПа, объемная масса 1080÷1600 кг/м<sup>3</sup>, морозостойкость 25÷120 и больше циклов, водопоглощение 10÷27%, есть ссылка на возможность получения материалов с теплопроводностью 0,4-0,5 Вт/(м·К). При этом наилучшие значения показателей качества стеновых материалов достигаются применением смеси состава с содержанием золы менее 60 мас.%. При увеличении количества золы в составе известной сырьевой смеси показатели качества стеновых материалов снижаются.

Кроме того, несмотря на возможность достижения высоких показателей в широком спектре физико-механических свойств стеновых материалов, получаемых по вышеописанной технологии, к ее недостаткам можно отнести следующее. До стадии формования изделий сырьевая смесь в виде увлажненной шихты из глины и золы требует обработки на вальцах тонкого помола, формования первичного бруса, вылеживания не менее 24 часов. Таким образом, процесс подготовки сырьевой смеси к изготовлению изделий из нее является сложным и соответственно затратным. Повышенная влажность исходной сырьевой смеси для приготовления изделий (17÷25%)

обуславливает дополнительные затраты на их сушку.

Использование высокопластичных, а следовательно, более дорогих глин при содержании золы более 70 мас.%, либо высокого содержания глины (30-50 мас.%) обуславливает повышенную плотность и теплопроводность получаемых изделий.

Применение метода пластического формования обуславливает большую трудоемкость и высокие энергозатраты на процесс получения изделий, притом, что этому методу присущи большие погрешности в соблюдении формы и размеров изделий, их менее однородная и более плотная структура, большая кажущаяся плотность и, соответственно, большая теплопроводность. Необходимо отметить и то, что марка изделий выше 125 (прочность более 150 МПа, морозостойкость более 50 циклов) получают только из смесей с содержанием золы менее 70 мас.%.

Задача настоящего изобретения заключается в получении сырьевой смеси, позволяющей изготавливать стеновые материалы с высокими значениями показателей качества в широком спектре физико-механических свойств при снижении затрат на энергию и сырье за счет расширения сырьевой базы керамической промышленности, а также в ускорении решения проблемы утилизации золоотвалов котельных, ГРЭС и ТЭЦ.

Для решения поставленной задачи способ получения сырьевой смеси для золокерамических стеновых материалов включает подготовку шликера совместным мокрым помолом глины и алюмосиликатной щелочесодержащей спекающей добавки, смешение шликера с расчетным количеством золы от сжигания углей при следующем соотношении компонентов по сухой массе, мас. %: глина (8÷50), алюмосиликатная щелочесодержащая спекающая добавка (5÷40), зола от сжигания углей (20÷90).

В качестве алюмосиликатной щелочесодержащей добавки могут быть использованы фельзит, полевои шпат, нефелин - сиенит, пиррофиллит и другие материалы.

При получении совместным мокрым помолом шликера из глины и алюмосиликатной щелочесодержащей добавки происходит полная гомогенизация указанных компонентов, а так же полный "ропуск" (диспергация) глины и наработка в шликере коллоидных (сверхтонких) фракций, обеспечивающих увеличение

пластичности массы, необходимой для прочности изделий. Достичь низкой влажности и требуемой текучести шликера позволяет использование добавок - понизителей вязкости: поверхностно-активных веществ - диспергаторов - органических (суперпластификаторы) и/или неорганических (жидкое стекло, сода и т.п.),  
5 используемых в обычных для керамической технологии концентрациях.

Введение в сырьевую смесь глины в виде шликера в количестве 8÷50 мас.% обеспечивает оптимальные технологические свойства массы и оптимальную поровую структуру обожженных изделий, обеспечивающие их высокую прочность и  
10 морозостойкость, а также низкую теплопроводность.

Введение глины в количестве менее 8 мас.% приведет к недостаточной связности и пластичности массы и соответственно к большому количеству брака при формовании изделий и их недостаточной прочности после обжига. Введение глины в количестве  
15 более 50 мас.% может привести к чрезмерному увеличению пластичности массы, что делает невозможным процесс полусухого прессования или жесткого формования, к повышению чувствительности сформованных изделий к сушке, увеличению затрат на сушку и обжиг изделий, повышенной усадке изделий при сушке и обжиге и образованию слишком плотных изделий с неоптимальной поровой структурой.

Введение в сырьевую смесь алюмосиликатной щелочесодержащей добавки в заявленных количествах обеспечивает оптимальный интервал температуры спекания изделий за счет образования при обжиге в изделиях высоковязкой жидкой фазы, поглощающей из глины свободный кремнезем и обеспечивающей минимальную деформацию изделий в обжиге и оптимальную структуру изделий после обжига.  
20

Введение алюмосиликатной щелочесодержащей добавки менее 5 мас.% влияния на процесс спекания изделий не оказывает, а ее введение в шихту в количестве более 40 мас.% приводит к сужению интервала спекания массы, что приводит к повышению количества брака изделий в обжиге и образованию хрупкой непрочной  
25 высокопористой структуры изделий после обжига ("вспучиванию" изделий).

Наличие в золе большого количества стеклофазы алюмосиликатного состава и небольшого количества кристаллических фаз - кварца, муллита, обеспечивает высокую активность золы к спеканию и низкую удельную плотность и теплопроводность как самой золы, так и изделий на ее основе. Размер и форма зерен  
35 золы - сферические, целые и ломанные частицы размером от 4 до 300 мкм с преимущественным размером 50÷100 мкм, увлажненные заявленным количеством шликера, обеспечивают хорошую подвижность сырьевой смеси, что гарантирует равномерность структуры спрессованных изделий и образование в обожженных  
40 изделиях мелкопористой структуры с преимущественным размером пор до 0.3 мкм, которые, как установлено, не заполняются водой вследствие трудности удаления из них воздуха и, таким образом, не участвуют в процессе разрушения стеновых материалов при замораживании.

Введение в сырьевую смесь золы от сжигания углей в количестве менее 20 мас.% не  
45 позволяет получать оптимальную структуру стеновых материалов вследствие высокой пластичности и плотности получаемой массы. Введение золы от сжигания углей в количестве более 90 мас.% приводит к понижению прочности стеновых материалов вследствие снижения пластичности и связности массы при прессовании и  
50 увеличению требуемой температуры спекания стеновых материалов, что связано с удорожанием производства.

Таким образом, сущность изобретения состоит в получении сырьевой смеси для золокерамических материалов, содержащей широкий интервал количества

применяемой золы от сжигания углей, при оптимальном соотношении количества всех компонентов смеси, которая в совокупности с получением шликера из смешиваемых совместным мокрым помолом глины и алюмосиликатной щелочесодержащей спекающей добавки, смешиваемого с золой от сжигания углей, обеспечивает

5 пластичность, связность, спекаемость массы и оптимальную структуру обожженных изделий. При этом процесс подготовки сырьевой смеси к получению изделий из нее, включающий приготовление шликера из глины и алюмосиликатной щелочесодержащей добавки с последующим введением в шликер золы, является более

10 простым, чем в прототипе. Более того, приготовленная заявленным образом сырьевая смесь может формоваться методом полусухого прессования или жесткого формования, обеспечивающего оптимальную структуру изделий, которые обжигаются при оптимальной температуре, обеспечивающей полное спекание массы.

15 Новый технический результат, достигаемый при использовании заявляемого изобретения, заключается в расширении диапазона применения золы от сжигания углей без ущерба для качества получаемых стеновых материалов, а также в улучшении технологичности получения сырьевой смеси для изготовления золокерамических стеновых материалов, включающей, в том числе возможность

20 использования более совершенных и менее затратных методов формования изделий.

При этом использование в качестве основного исходного компонента для производства стеновых материалов золы от сжигания углей позволит расширить сырьевую базу керамической промышленности, ускорить решение проблемы утилизации золоотвалов котельных, ГРЭС и ТЭЦ, повысить эффективность

25 производства при высоком качестве получаемых стеновых материалов.

Для получения стеновых материалов использовали:

- золу от сжигания углей Рефтинской ГРЭС (п.Рефтинский Свердловская обл.).

Химический состав золы, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 50÷65,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 25÷30,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3÷6,  $\text{CaO}+\text{MgO}$  - 2÷4,  $\text{R}_2\text{O}$  - 1÷3, ппп. ≤5;

30

- глину Нижнеувельского месторождения марки НУК ТУ 14-8-338-80. Химический состав глины, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 60÷70,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20÷30,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3÷5,  $\text{CaO}+\text{MgO}$  - 1÷2,  $\text{R}_2\text{O}$  - 1÷3, ппп. - 10÷15;

- глину месторождений Старковское-2 и Красноармейское-2 (г.Асбест Свердловской обл.). Химический состав глины, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 65÷75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 15÷20,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 4÷6,  $\text{CaO}+\text{MgO}$  - 2÷3,  $\text{R}_2\text{O}$  - 2÷4, ппп. - 5÷8;

35

- фельзит Покровского месторождения (Свердловская обл.). Химический состав фельзита, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 70÷80,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10÷15,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1÷3,  $\text{CaO}+\text{MgO}$  - 1÷3,  $\text{R}_2\text{O}$  - 5÷7, ппп. - 1÷3;

40

- полевошпат Вишневогорского месторождения марки ПШС-0.50-21 согласно ГОСТ 13451-77;

- нефелин - сиенит Вишневогорского месторождения марки КПШМ-0.2-0.5 ГОСТ 15045-78;

45

- стекло жидкое натриевое ГОСТ 13078-81 "Стекло натриевое жидкое. Технические условия". Модуль стекла 3.0 и плотность 1.47÷1.52 г/см<sup>3</sup>;

- вода техническая ГОСТ 23732-79 "Вода для бетонов и растворов. Технические условия";

50 - лигносульфонат технический ТУ 2455-028-00279580-2004.

Из вышеуказанных глины и алюмосиликатного щелочесодержащего компонента с добавками жидкого стекла и лигносульфоната технического методом совместного мокрого помола готовили шликер плотностью 1.44 г/см<sup>3</sup> и влажностью 50%. Готовый

шликер смешивали с расчетным количеством золы от сжигания углей в планетарном смесителе принудительного действия. Массу прессовали при давлении прессования  $300 \pm 25$  кг/см<sup>2</sup> и подвергали термообработке при температуре  $1180 \pm 30$ °С.

Примеры составов сырьевой смеси для изготовления стеновых материалов и свойства полученных материалов представлены в таблицах 1 и 2.

Из таблиц видно, что стеновые материалы, изготовленные на основе полученной сырьевой смеси, имеют достаточно высокую механическую прочность (марка не менее 200) и морозостойкость не менее F 50, более низкие показатели кажущейся плотности и теплопроводности, чем золокерамические стеновые материалы, полученные по известной технологии. Кроме указанных преимуществ, технология изготовления стеновых материалов из смеси, полученной согласно заявляемому способу, обладает меньшим количеством вредных выбросов при их термообработке, а сами материалы характеризуются большей стабильностью свойств при эксплуатации, что позволяет успешно эксплуатировать их во многих областях промышленного и гражданского строительства.

Таблица 1.

Составы сырьевой смеси для золокерамических стеновых материалов

Компоненты	Содержание, мас. %													
	Заявляемый состав													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Глина НУК	5	10	30	40	-	-	-	-	15	10	-	-	10	-
Глина месторождений Старковское-2 и Красноармейское-2	-	-	-	-	40	15	10	15	-	-	15	50	-	10
Фельзит	5	8	10	0.5	40	15	20	5	-	-	-	-	8	8
Полевой шпат ПШС-0.50-21									-	8	5		-	-
Нефелин-сиенит КПШМ-0.2-0.5									10	-		5	-	-
Зола от сжигания углей	90	82	60	59.5	20	70	70	80	75	75	80	45	82	82
Жидкое стекло*	0.001	0.01	0.005	0.01	0.003	0.007	0.005	0.01	0.007	0.001	0.009	0.01	0.06	-
Лигносulfонат технический*	0.5	0.1	0.1	1.0	0.7	0.1	0.3	0.7	1.0	0.5	0.7	0.5	-	0.5
Вода*	17	17	18	18	17	17	18	18	18	17	17	18	17	17

\* сверх 100%

Таблица 2.

Свойства золокерамических стеновых материалов

	Свойства стеновых материалов**													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	20	45	50	35	60	35	45	35	30	50	45	45	47	45
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1.2	1.3	1.3	1.5	1.6	1.5	1.5	1.3	1.5	1.3	1.3	1.5	1.3	1.3
Морозостойкость, циклов	60	70	70	45	70	70	70	70	50	70	70	70	60	60
Теплопроводность, Вт/(м*К)	0.3	0.3	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.3	0.25

\*\* водопоглощение материалов, полученных из смесей состава 1-14, составляет 10-12%.

### Формула изобретения

1. Способ получения сырьевой смеси для золокерамических стеновых материалов, включающий смешение золы от сжигания углей, глины и спекающей добавки, отличающийся тем, что из глины и алюмосиликатной щелочесодержащей спекающей добавки совместным мокрым помолом готовят шликер, который смешивают с расчетным количеством золы, при следующем соотношении компонентов по сухой

массе, мас. %: глина 8-50; алюмосиликатная щелочесодержащая спекающая добавка 5-40; зола от сжигания углей 20-90.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в шликер вводят по сухой массе 0,1-1,0 мас. % органического и/или неорганического диспергатора-пластификатора.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50