

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МИКРОСФЕРЫ ЗОЛЬНЫХ УНОСОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИИ Г. КЫЗЫЛА

Тас-оол Л.Х.* , Янчат Н.Н.** , Чоксум Ж.Э.*

*Тувинский государственный университет

**УРАН ТИКОПР (СО РАН)

ALUMINOSILICATE MICROSPHERES OF FLY ASH OF KYZYL THERMOELECTRIC PLANT

Tas-ool L.Kh., Yanchat N.N., Choksum Zh.E.

Аннотация. В статье представлены результаты исследования золоуноса Кызыльской теплоэлектростанции на предмет содержания в нем алюмосиликатных микросфер (АСМ). Приведены данные по содержанию АСМ в золоуносах других теплоэлектростанций с указанием свойств угля и состава золы.

Ключевые слова: Алюмосиликатные микросферы, зола, уголь, химический состав золы и угля.

Annotation. The contents of aluminosilicate microspheres in solid residuals of the burning of Kaakhem coal in Kyzyl thermoelectric plant were studied. The distribution of the ash-forming elements in ash fly was showed that microspheres by its chemical composition are aluminosilicates. The highest content of aluminosilicate microspheres is observed in the most of fine fraction (≤ 0.25 mm) of fly ash. The data of content of aluminosilicate microspheres in ash fly of other thermoelectric plants are presented.

Key words: Aluminosilicate microspheres, ash, fly ash, coal, chemical composition of ash.

Сжигание твердого топлива на тепловых электрических станциях (ТЭС) сопровождается образованием золошлаковых отходов, которые складываются в золоотвалах. По оценкам на конец 1990-х годов, на золоотвалах угольных теплоэлектростанций страны было складировано более 1,5 млрд т золы и шлака, а общая площадь земель, занятых золоотвалами, составляла многие десятки тысяч гектаров. По приблизительным подсчетам, на российских теплоэлектростанциях ежегодно образуется около 30 млн т золы и шлака [1]. Золоотвалы являются техногенными источниками загрязнения окружающей среды – в атмосферу поступают и разносятся на большие расстояния частицы золы, в подземные воды просачиваются минеральные соединения, присутствующие в золе и шлаке или образовавшиеся в результате процессов выветривания.

Одним из ценных компонентов в отходах деятельности ТЭС являются полые микросферы. Поскольку процесс сжигания угля на теплоэлектростанциях идет при высоких температурах, то минеральные компоненты углей распадаются или плавятся. При этом могут образовываться сферические

полые частицы – силикатные шарики с гладкой поверхностью, диаметром от 10 до нескольких сотен микрометров и толщиной стенок 2–10 мкм. Они представляют собой застывшие капли стеклообразного вещества, заключающие в своем объеме газовые полости. В отличие от основной массы золы микросферы имеют меньшую плотность, находящуюся в пределах 0,5–0,7 г/см³, низкую тепло- и электропроводимость, высокую термическую стойкость (1200–1600°C). Они не токсичны, не горючи, не являются канцерогенами. Зольные микросферы используют в качестве наполнителей композитов, при изготовлении тепло- и звукоизоляционных материалов, облегченных конструкций. Наполнение цементных растворов полыми микросферами позволяет получить безусадочный, теплоизолирующий материал. Цены на мировом рынке на различные по размеру и свойствам микросферы находятся в пределах от 400 до 1200 долларов США за тонну.

В промышленности микросферы получают из различных видов сырья (боросиликатного стекла, перлита, углерода, полимеров и др.), главным образом для производства полимерных композиционных материалов. Однако их

высокая стоимость и низкая термостойкость (до 600°C) все более привлекает внимание к получению микросфер из отходов ТЭС.

В начале 90-х годов специалисты Российского федерального ядерного центра – Всероссийского научно-исследовательского института экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ) провели комплексные исследования микросфер из зол уноса электростанций [2]. Были обследованы золоотвалы 40 крупнейших электростанций, сжигающих угли различных месторождений. Всесторонне были исследованы характеристики зольных микросфер, как-то химический состав, теплофизические и диэлектрические свойства, стойкость в агрессивных средах, уровень естественной радиоактивности, а также выявлены основные закономерности формирования алюмосиликатных микросфер. В целом в Российской Федерации по данным авторов, практически все регионы обладают потенциалом для использования зольных микросфер в качестве сырья для промышленности. Продукты сжигания углей Тувы не попали в число исследованных. В данной работе представлены результаты, полученные авторами при изучении качественного и количественного состава отходов сжигания каменного угля на теплоэлектростанции г. Кызыла.

На Кызылской ТЭС сжигание измельченного угля (≥ 25 мм) производится в котлоагрегатах БКЗ-75-39ФБ – однопарабанных, вертикально-однотрубных с естественной циркуляцией. В 2008 и 2009 годах предприятием было сожжено ~159 и ~178 тысяч тонн угля, с образованием ~16 и ~17 тыс. тонн твердых отходов сжигания. В качестве топлива используется каменный уголь Каа-Хемского месторождения марки ГР, Г следующего качественного состава (масс. %): C^{daf} 81,0; H^{daf} 5,9; O^{daf} 11,3; N^{daf} 1,3; $S^{d_{общ}}$ 0,5; W^a 1,9; A^d 13,0; V^{daf} 44,0.

Образование алюмосиликатных микросфер (АСМ) наблюдается исключительно при пылевидном сжигании твердых топлив, кроме того существенным фактором является температура сжигания угля, которая должна быть не ниже 1300-1400 °С. На Кызылской ТЭС температура сжигания угля в топке осуществляется при 1270-1420°C, на выходе топки 950-1000°C, в поворотной камере 500-

550°C. Отходы сжигания по системе гидрозолоудаления поступают в золоотвалы, находящиеся в двухстах метрах южнее станции. Складируемая на золоотвале золошлаковая смесь состоит из частиц золоуноса на 90–95% и золошлака на 5–10%. В составе золошлаковой смеси, кроме них, присутствуют частицы остаточного топлива (недожог), количество которого колеблется от 10 до 37% (в среднем 17,4%).

Состав золы каа-хемского угля, его марка, теплота сгорания, температура плавления золы и содержание в ней алюмосиликатных микросфер представлены в таблице 1. Для сравнения приведены аналогичные характеристики для углей различных месторождений России по данным [3].

При промышленном сжигании углей, доля микросфер в золе может составлять 1-3 % от массы сожженного угля. Однако в некоторых золоотвалах содержание микросфер весьма невелико, что связано с крайне низкой зольностью углей и незначительным содержанием в них минеральных примесей, образующих стеклофазу.

Содержание АСМ в зольных уносах определяется химическим и минералогическим составом минеральных примесей, а также свойствами сжигаемого угля. Распределение шести главных золообразующих элементов в золе каа-хемского угля и корреляционные соотношения между ними было изучено авторами [4]. Приведенные ими статистические данные по корреляции свидетельствуют о том, что в золе исследуемых углей немалые доли алюминия и кремния находятся в строгих количественных соотношениях между собой, очевидно, в составе различных форм алюмосиликатов. Достоверность этого была проверена с помощью метода рентгеновской спектроскопии золы угля. Расшифровка межплоскостных расстояний характеристических линий рентгенограммы золы, проведенное по рентгенометрическому определителю [5], подтвердило наличие в исследуемой золе Fe, Ca, Al и Si в виде минералов кварца, пирита, кальцита и различных форм алюмосиликатов и силикатов.

Таблица 1

Свойства угля, состав золы и содержание микросфер в золоуносах ТЭС

Бассейн, месторождение	Марка	Q_r , МДж/т	Температура плавления золы, С	Состав золы, %						Массовое содержание АСМ в золоуносе, %
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	
Бекинское	Б	7,82	1450	58	26-27	5-6	5-6	2-3	3-4	0,1-0,3
Подмосковный	Б	9,61	1450	48-55	28-35	5,5-12,5	2,5-4	1,2-2,0	1,3-2	0
Канско-Ачинский	Б	13,38	1300	20-30	10-13	3-8	20-45	4-8	1-2	0
Экибастузский	СС	15,88	1600	60-66	25-31	3-4	1,3-1,8	0,2-0,3	0,8-1,1	0,2-0,3
Смесь львов-ско-вольнского и донецкого углей	ГР, Г, Д	19,44	1460	47-49	22-24	12-16	5-7	2-4	3,0-4,5	1-3,5
Партизанский	Ж	20,06	1450	58-63	21-26	4,0-8,2	3,3-5,6	0,5-1,5	2,5-5,0	0,4-1,0
Кузнецкий	Т, СС	22,57	1420	54-63	18-23	4,6-7,0	3,8-6,5	1,8-2,5	3,0-5,1	0,3-0,4
Каа-Хемское	ГР, Г	25,2-28,7	1280	29-30	12-14	14-18	21-24	4-8	0,9-1,8	9,2*

- средневыворочное количество АСМ в 1 см³ золоуноса

По содержанию основных золообразующих компонентов, кроме Fe₂O₃, зола каменного каа-хемского угля наиболее близка золам бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Однако в последних, также как и в золах бурых углей Подмосковного бассейна, микросферы отсутствуют вследствие низкой теплоты сгорания, что не позволяет достичь пирометрический уровень, необходимый для плавления минерального вещества угля.

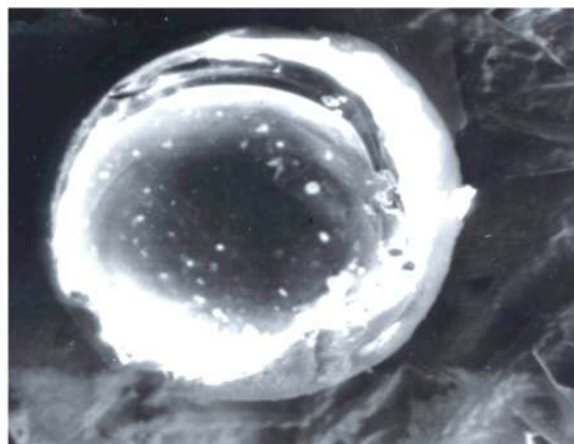
Вероятнее всего для образования АСМ наиболее благоприятное соотношение оксидов кремния и алюминия должно находиться в пределах 2,0–2,5, для золы каа-хемского угля оно равно 2,27. Содержание

других оксидов отражается в химическом составе оболочек микросфер, который близок к составу золы исходного топлива, однако содержание оксидов алюминия и калия (натрия) в нем выше, а оксидов железа и кальция ниже. Газовые включения занимают объем 67–75%, в основном, это смесь азота и углекислого газа.

По внешнему виду алюмосиликатные микросферы золоуноса Кызылской ТЭС различны, что хорошо видно при увеличении. Среди них присутствуют прозрачные полые сферы, белые и темные частицы шарообразной формы (рис. 1).



увеличение в 60 раз



увеличение в 400 раз

Рис. 1. Электронные фотоснимки алюмосиликатных микросфер в золе уноса Кызылской ТЭС (фракция $\leq 0,25$ мм)

Как упоминалось выше, АСМ имеют малые размеры и низкую плотность, поэтому они распределяются в различных фракциях золоуноса Кызылской ТЭС по-разному. В таблице 2 представлен дисперсный состав золы уноса каа-хемского угля, химический состав различных фракций и насыпная плотность.

С увеличением степени дисперсности золоуноса его насыпная плотность

уменьшается. Очевидно, это связано с преобладанием среди других частиц АСМ с диаметрами $\leq 0,25$ мм. Самое высокое содержание алюмосиликатных микросфер в золоуносе Кызылской ТЭС наблюдается в наиболее мелкой фракции ($\leq 0,25$ мм) – средневывборочное количество составляет 9,2 в 1 см³. С уменьшением дисперсности фракции золоуноса количество АСМ уменьшается до 2,3 (фракция 0,5–1,0 мм).

Таблица 2

Химический состав и насыпная плотность фракций золоуноса Кызылской ТЭС

Компонент, масс. %	Размер фракций золы уноса, мм				
	1,0-0,5	0,5-0,25	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	
				«тяжелая»	«легкая»
SiO ₂	39,1	52,8	38,9	49,2	62,5
Al ₂ O ₃	14,4	11,1	14,3	14,6	9,0
Fe ₂ O ₃	10,6	6,9	11,0	9,2	2,3
CaO	21,0	16,2	20,8	15,5	13,0
MgO	4,0	2,9	3,8	2,9	2,0
SO ₃	1,5	1,3	1,4	1,2	1,2
<i>п.п.п.</i>	6,7	5,3	5,9	4,1	8,1
Насыпная плотность, кг/м³	700	600	560	600	440

Распределение отдельных показателей силикатного анализа в зависимости от размера частиц золоуноса выявило обогащение класса 0,5-0,25 мм оксидом кремния и идентичность силикатного состава золоуноса классов 1,0-0,5 мм и $\leq 0,25$ мм. Дальнейшее разделение золоуноса фракции $\leq 0,25$ мм (предварительно освобожденной от ферромагнитных соединений магнитным сепарированием) по плотности на классификаторе конструкции В.В. Зырянова

(ИХТТИМС СО РАН), действующего по принципу центрифуги, позволяет разбить ее на «легкую» и «тяжелую» подфракции (части). Состоящая преимущественно из АСМ «легкая» подфракция с меньшей насыпной плотностью (440 кг/м³), в отличие от «тяжелой» части фракции, характеризуется повышенным содержанием кремния (62,53 %) и пониженным железа (2,26 %).

В зависимости от размеров зольные микросферы подразделяются на грубо- и высокодисперсные. Микросферы с диаметром 0,5-1,0 мм называются грубодисперсными, частицы с диаметром менее 500 мкм (или 0,5 мм) – высокодисперсными. Высокодисперсные микросферы разделяются на два класса, различающиеся химическим составом и механизмом образования: карбонатные и алюмосиликатные микросферы.

Оболочка карбонатных микросфер состоит в основном из карбоната кальция, состав газов внутри близок к составу атмосферы, они разрушаются с выделением CO₂ в водных солянокислых растворах, имеющих pH < 2 [3].

Химический состав золы уноса Кызылской ТЭС и технологические характеристики сжигания угля позволяют авторам утверждать, что в отходах находятся именно алюмосиликатные микросферы. Отдельно их химический состав изучен не был, это предстоит сделать. С начала 1990-х годов на территории золоотвала теплоэлектростанции накоплено много

твердых отходов сжигания угля, что требует решения ряда экологических проблем, главной из которых является сокращение их объема. Помимо использования отходов при изготовлении строительных материалов, из них можно извлекать вторичный уголь, железосодержащий магнитный концентрат и алюмосиликатные полые микросферы, являющиеся товарным продуктом на международном рынке.

Литература:

1. Кизельштейн Л.Я. Следы угольной энергетики. // Наука и жизнь. - 2008. - № 5.
2. Полые микросферы в золах уноса электростанций: Сборник научных статей /Под ред. Дрожжина В.С. – Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2009. – 125 с.
3. Шпирт М.Я., Зекель Л.А., Краснобаева Н.В. Состав, свойства и некоторые закономерности образования пористых зольных частиц при сжигании углей // Полые микросферы в золах уноса электростанций: Сборник научных статей /Под ред. Дрожжина В.С. – Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2009. С. 55–65.
4. Янчат Н.Н., Тас-оол Л.Х. О корреляционных соотношениях минералогических компонентов в золе углей Каа-Хемского месторождения // ХТТ. - 2008. - № 4. - С. 54-60.
5. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Госгеолтехиздат. 1957. – 868 с.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

Кара-Сал Б.К.

Тувинский государственный университет

THE STRUCTURAL CHANGES OF THE MATERIAL IN THE TECHNOLOGY OF CERAMICS

Kara-Cal B.K.

Рассмотрены закономерности изменения структуры материала на различных этапах технологии получения керамических изделий. Показаны объемные изменения материала, сопровождающие к последующим коагуляционной, конденсационной и кристаллизованной структурам.

Ключевые слова: Структура, керамический материал, масса, формование, сушка, обжиг.

Considered regularities of changes of structure of the material at different stages of the technology of the production of ceramic products. Shows the volume changes of the material accompanying the subsequent coalescing, condensation and crystallized structures.

Key words: Structure, the ceramic material, weight, forming, drying, calcinations.

Получение керамических изделий сопровождается изменением структуры сырьевых материалов и отформованного сырца до конца технологических процессов.

Исследование структурообразования в керамических материалах связано с установлением последовательности и механизма изменений, происходящих в