

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОСФЕР РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин,
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск

Ключевые слова: золошлаковые отходы, микросферы, электроплазменный стенд
Keywords: ash wastes, microspheres, electroplasma installation

В настоящее время микросферы, обладающие низкой плотностью и высокой прочностью, рассматриваются как перспективный продукт на рынке строительных материалов. Известно достаточно много способов и составов получения микросфер различной структуры (полые и плотные) [1–3]. Все способы сводятся к термической обработке приготовленных порошков разного состава. В качестве источника нагрева обычно используются газовые горелки, обладающие температурой порядка 1500 °С. Одним из способов получения микросфер является выделение их из золоотвалов, образовавшихся при сжигании каменных углей на тепловых электростанциях. Массовая доля микросфер, находящихся в золоотвалах, достигает всего лишь 1–5%. В процессе работы тепловых электростанций образуется большое количество отходов, занимающих ценные земляные ресурсы. Использование золошлаковых отходов в производстве строительных материалов зарекомендовало себя с положительной стороны [4–7]. В большинстве случаев эти отходы представляют смесь алюмосиликатов. Такой состав предопределяет высокую температуру плавления техногенных отходов (1500–1700 °С). Поэтому актуальным является использование альтернативных источников нагрева (генераторы плазмы) для термической обработки материалов с температурой плавления более 1600 °С. Основная цель данной работы – установить возможность получения микросфер различной структуры на основе золошлаковых отходов плазменным методом.

Морфология частиц определяется свойствами исходного сырья (дисперсионный, химический состав), и электрофизическими характеристиками плазменного генератора [8]. В данной работе рассматривается процесс обработки агломерированных порошков, приготовленных на основе золошлаковых отходов в потоке низкотемпературной плазмы. Процесс формирования микросфер можно разделить на четыре этапа:

- прогрев агломерированной частицы от начальной температуры до температуры плавления. На данной стадии воздух, содержащийся в порах, расширяется и выходит через открытую пористость частицы;
- формирование первичной внешней оболочки. При нагреве агломерированной частицы до температуры плавления образуется жидкая оболочка из сплавленных частиц. Эта оболочка капсулирует некоторую массу воздуха, которая меньше начальной массы. Оставшийся воздух объединяется в единую сферическую полость;
- формирование конечной оболочки. На этой стадии материал внутри первичной частицы расплавляется и под действием давления воздуха и поверхностного натяжения осаждается на внутренней поверхности жидкой оболочки. При этом диаметр полой частицы и толщина оболочки формируется под действием трех сил: сила давления воздуха внутри оболочки, сила поверхностного натяжения (сила Лапласа) и сила внешнего давления. Оценка значений диаметра полой частицы и толщины оболочки проводится из условия баланса этих сил;
- аморфизация оболочки при охлаждении частиц после выхода из зоны высокотемпературной струи плазмы.

Для подтверждения описанного процесса были проведены экспериментальные исследования на кафедре «Прикладная механика и материаловедение» Томского государственного архитектурно-строительного университета. В качестве сырья использовались золошлаковые отходы ГРЭС-1 (г. Экибастуз, Казахстан). В табл. 1 представлен их усредненный химический состав, а также пределы колебаний отдельных оксидов.

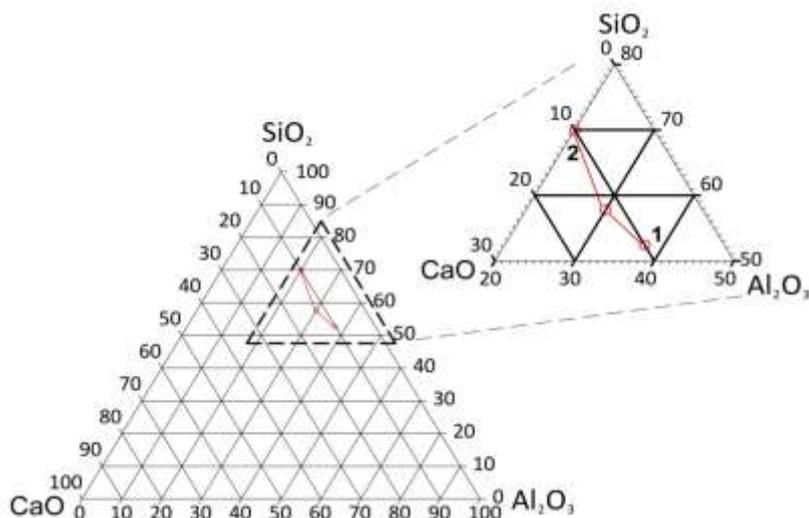
Таблица 1

Химический состав золошлаковых отходов ГРЭС-1

| Колебания количества оксидов | Содержание оксида, мас. % | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | п.п.п |
| Максимальное | 65,4 | 29,7 | 25,3 | 9,2 | 3,4 | 3,3 | 0,7 | 10,8 |
| Минимальное | 46,3 | 21,2 | 4,1 | 0,4 | 0,49 | 0,6 | 0,4 | 3,2 |
| Усредненное | 55,85 | 25,45 | 5,65 | 1,17 | 0,8 | 1,95 | 0,42 | 5,1 |

В ходе эксперимента было замечено, что изменяя минералогического состава, происходящего в сырье во время нагрева, целесообразно проследить по диаграммам состояния веществ. Для этого был произведен пересчет химического состава исследуемого материала на тройную систему с использованием переводных коэффициентов, введение которых обосновывается правилом: легкоплавкие оксиды понижают температуру плавления материала соответственно их эквивалентным весам [9]. Этот прием позволил найти путь кристаллизации расплава, полученного на основе используемого сырья (рис. 1, а), который расположился в элементарном треугольнике S-CAS₂-A₃S₂.

а)



б)

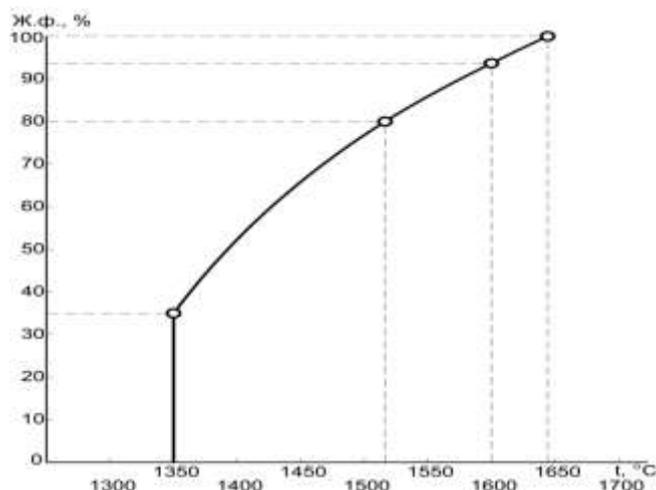


Рис. 1. Путь кристаллизации расплава (а) и кривая плавкости (б) золошлаковых отходов на диаграмме состояния системы CaO-Al₂O₃-SiO₂

Используемое сырье (золошлаковые отходы) находится на участке диаграммы, примыкающем к стороне SiO₂-Al₂O₃, и располагается в элементарном треугольнике S-CAS₂-A₃S₂, в поле кристаллизации муллита, т. е. при охлаждении расплава, начиная с температуры 1640 °С, выпадают кристаллы муллита (точка 1), а с температуры 1540 °С – кристаллы муллита и анортита совместно. В точке тройной эвтектики выпадут кристаллы кварцевых соединений, и кристаллизация полностью закончится при 1345 °С, т. е. при нагревании частиц золошлаковых отходов до температуры 1345 °С появляется жидкая фаза за счет плавления тройной эвтектики. Далее с повышением температуры расплавляются кварцевые соединения и постепенно плавятся кристаллы алюмосиликатов. В точке 2 путь плавления заканчивается – все кристаллы расплавятся. Изменение при этом количества жидкой фазы в сырьевых материалах при увеличении температурных характеристик можно проследить по кривой плавкости (рис. 1, б).

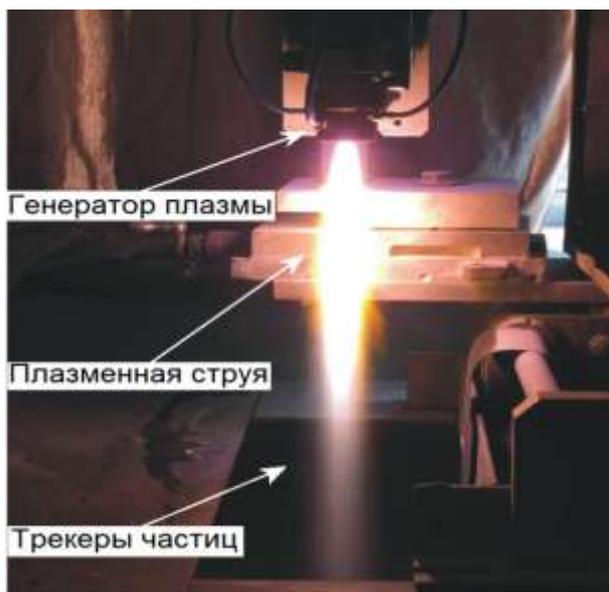
Ранее проведенные эксперименты [10, 11] показывают, что плазменное воздействие на силикатсодержащее сырье характеризуется отсутствием отдельных этапов плавления, т. е. процессы протекают в одну стадию за счет высокой концентрации энергии плазменного потока.

Для проведения экспериментальных исследований золошлаковые отходы проходили подготовку, состоящую из двух этапов. На первом этапе производился помол порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице со скоростью 600 об/мин в течение 10 мин для получения фракции размером

1–2 мкм. Цель помола – достижение равномерного гранулометрического состава по всему объему порошковой смеси. На втором этапе выполнялась грануляция порошковой смеси. Грануляция производилась на тарельчатом грануляторе. В качестве связующего использовался водный раствор поливинилового спирта (ПВС), который распылялся на поверхность приготовленной порошковой смеси. Отношения массы раствора к массе порошка – 3:7. Приготовленные агломерированные порошки имели размер фракции 100–120 мкм, объемную плотность 0,75–0,80 г/см³ и пористость 40–50%.

Термическая обработка приготовленного агломерированного порошка производилась на электроплазменном стенде (рис. 2). Стенд включает в себя плазменный генератор и камеру для сбора полученных микросфер. Подача сырья в область формирования плазменной струи (под срез сопла плазменного генератора) осуществлялась из порошкового дозатора по транспортирующим магистралям. В процессе проведения экспериментов установлены оптимальные режимы обработки агломерированных порошков (табл. 2).

а)



б)

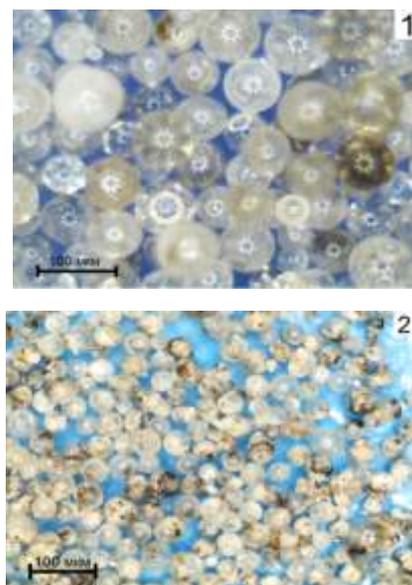


Рис. 2. Общий вид установки для получения микросфер (а) и их микрофотографии (б):
1 – плотные; 2 – полые

Т а б л и ц а 2

**Оптимальные режимы обработки агломерированных порошков
на основе золошлаковых отходов**

| Параметры | Номер режимов и вид частиц порошков | |
|---|-------------------------------------|---------------------|
| | 1 (полые) | 2 (плотные) |
| Мощность плазменного генератора, Р, кВт | 24 | 59 |
| Удельный тепловой поток, q, Вт/м ² | 1,0·10 ⁶ | 3,0·10 ⁶ |
| Расход плазмообразующего газа, G _г , г/с | 1,0 | 0,6 |
| Температура дуги, Т, °С | 2800 | 4900 |
| Расход сырья, G _{сыр} , кг/ч | 4,7 | 3,8 |

В процессе нахождения агломерированных частиц в высокотемпературном потоке происходил интенсивный нагрев частиц с последующим переходом их в расплавленное состояние. Далее за счет сил поверхностного натяжения разогретая частица приобретала сферическую форму. Сформировавшиеся сферические частицы попадали в отсек для сбора, где происходило их мгновенное остывание. Для исключения слипания частиц между собой и ускорения их остывания отсек был заполнен водой.

По результатам термической обработки агломерированных порошков на основе золошлаковых отходов получены микросферы как плотной, так и полый структуры. Объемная плотность составляла у плотных 1,1–1,2 г/см³; у полых – 0,3–0,4 г/см³. На рис. 2, б представлены их микрофотографии, на которых видно наличие частиц различных цветов и размеров с варьирующимися диаметрами (плотные 30–70 мкм и полые 20–90 мкм), что является наиболее распространенным диапазоном размеров для микросфер. Некоторые частицы полностью прозрачны (особенно малого размера). Цвет может меняться от белого до желтого или коричневого. Различные цвета зависят от содержания микроэлементов в сырье (Fe, Ti или Cu) [12].

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлена возможность использования золошлаковых отходов ГРЭС-1(г. Экибастуз) в виде исходного сырья для получения микросфер различной структуры плазменным методом. Был разработан экспериментальный стенд и определены их оптимальные режимы термического воздействия.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ (номер проекта 11.8207.2017/8.9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности / Н. И. Прокопов, И. А. Грицков, Н. С. Серхачева [и др.] // Журнал «Пластические массы». – 2013. – № 12. – С. 27–32.
2. Атрощенко Г. Н., Сигаев В. Н. Получение стеклянных микросфер в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ для нужд радиотерапии // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24, № 6 (111). – С. 44–47.
3. Современные методы получения полых металлических микросфер / М. А. Петров, Ю. Л. Баст, П. А. Петров [и др.] // Известия Московского государственного технического университета «МАМИ», 2012. – № 2 (14). – С. 144–150.
4. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы угольных ТЭС // Теплоэнергетика. – 2010. – № 4. – С. 49–55.
5. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н. И. Ватин, Д. В. Петросов, А. И. Калачев [и др.] // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16–21.
6. Min'ko N. I., Bessmertnyi V. S., Dyumina P. S. Use of Alternative Energy Sources in the Technology of Glass and Glass Ceramic Materials // Glass and Ceramics. – 2002. – Vol. 59, no. 3. – P. 77–79.
7. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения / Н. Н. Ефимов, Е. А. Яценко, В. И. Паршуков [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 17–21.
8. Evolution of liquid-drop aerosol cloud in the atmosphere / V. A. Arkhipov, E. A. Kozlov, I. K. Zharova [et al.] // Arabian Journal of Geosciences. Special Issue. – 2016. – Vol. 9, no. 2. – P. 1–10.
9. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
10. Физико-химические процессы получения зольных микросфер с использованием низкотемпературной плазмы / Г. Г. Волокитин, В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 3. – С. 139–145.
11. Анализ процессов традиционного и плазменного плавления золы ТЭЦ / О. Г. Волокитин, В. И. Верещагин, Г. Г. Волокитин [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2016. – Т. 23, № 3. – С. 2–6.
12. Phase mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes / S. V. Vassilev, R. Menendez, M. Diaz-Somoano [et al.] // Fuel. – 2003. – Vol. 82, no. 14. – P. 1793–1811.

REFERENCES

1. Prokopov N. I., Gritskov I. A., Serhacheva N. S., et al. Poluchenie kompozitsionnykh polimernykh mikrosfer s nanochastitsami oksida tsinka na poverkhnosti [Preparation of composite polymeric microspheres with nanoparticles of zinc oxide on the surface]. *Zhurnal «Plasticheskie massy»*, 2013, no 12, pp. 27–32 (in Russian).
2. Atroschenko G. N., Sigaev V. N. Poluchenie steklyannykh mikrosfer v sisteme $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ dlya nuzhd radioterapii [Obtaining glass microspheres in the $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system for the needs of radiotherapy]. *Uspеkhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2010, vol. 24, no. 6 (111), pp. 44–47 (in Russian).
3. Petrov M. A., Bast Yu. L., Petrov P. A., et al. Sovremennyye metody polucheniya polykh metallicheskikh mikrosfer [Modern methods of producing hollow metal microspheres]. *Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta «MAMI»*, 2012. no. 2 (14), pp. 144–150 (in Russian).
4. Delitsyn L. M., Vlasov A. S. Neobhodimost' novykh podkhodov k ispol'zovaniyu zoly ugol'nykh TJeS [Need of new approaches to use of ashes of coal thermal power plants]. *Teploenergetika*, 2010, no. 4, pp. 49–55 (in Russian).
5. Vatin N. I., Petrosov D. V., Kalachev A. I., et al. Primenenie zol i zoloshlakovykh otkhodov v stroitel'stve [The application of the ash and the ash wastes in construction]. *Inshenerno-stroitel'nyy zhurnal*, 2011, no. 4, pp. 16–21 (in Russian).
6. Min'ko N. I., Bessmertnyi V. S., Dyumina P. S. Use of Alternative Energy Sources in the Technology of Glass and Glass Ceramic Materials. *Glass and Ceramic*, 2002, vol. 59, no. 3, pp. 77–79.
7. Efimov N. N., Yatsenko E. A., Parshukov V. I., et al. Problemy kompleksnoi pererabotki zoloshlakovykh otkhodov i sinteza na ikh osnove silikatnykh materialov stroitel'nogo naznacheniy [Problems of complex processing of ash waste and synthesis on their basis of silicate materials for construction purposes]. *Tekhnika and tekhnologiya of silikatov*, 2010, vol. 17, no. 2, pp. 17–21 (in Russian).
8. Arkhipov V. A., Kozlov E. A., Zharova I. K., et al. Evolution of liquid-drop aerosol cloud in the atmosphere. *Arabian Journal of Geosciences. Special Issue*, 2016, vol. 9, no. 2. pp. 1–10.

9. Gorshkov V. S., Savel'ev V. G., Fedorov N. F. *Fizicheskaya khimija silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy* [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. Moscow: Visshaya shkola, 1988, 400 p (in Russian).
10. Volokitin G. G., Shekhovtsov V. V., Skripnikova N. K., et al. Fiziko-khimicheskie processy poluchenija zol'nykh mikrosfer s ispol'zovaniem nizkotemperaturnoy plazmy [Physico-chemical processes for the production of ash microspheres using a low-temperature plasma]. *Bestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitektury-stroitel'nogo universiteta*, 2016, no. 3, pp. 139–145 (in Russian).
11. Volokitin O. G., Vereshchagin V. I., Volokitin G. G., et al. Analiz processov tradicionnogo i plazmennogo plavleniya zoly TJeC [Process analysis of traditional and plasma melting ash TPP]. *Tekhnika and tekhnologiya of silicatov*, 2016, vol. 23, no. 3, pp. 2–6 (in Russian).
12. Vassilev S. V., Menendez R., Diaz-Somoano M., et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel*, 2003, vol. 82, no 14, pp. 1793–1811.

СИЛИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

Часть 2. Влияние структурных особенностей углеродных материалов на степень их взаимодействия с кремнием

Ю. И. Кошелев, И. А. Бубненко, А. А. Швецов, Н. Г. Бардин, АО «НИИГрафит», г. Москва; О. Ю. Сорокин, ФГУП «ВИАМ», г. Москва; Н. А. Макаров, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: графитация, структурные составляющие, микротекстурный параметр, призматическая плоскость, базисная плоскость

Keywords: gravity, structural components, micro texture parameter, prismatic plane, the base plane

Изучение влияния структурных особенностей углеродных материалов на степень взаимодействия с кремнием чрезвычайно важно по двум основным причинам. Во-первых, прекращение выпуска кокса КНПС, а также конструкционных графитов (в том числе и силицированного графита) на его основе, потребовало его замены новыми видами сырьевых материалов, производимых в настоящее время в России. Для решения данной задачи требуется определить комплекс необходимых и достаточных характеристик структуры углеродного материала, позволяющего провести выбор исходного сырья взамен кокса КНПС. Во-вторых, не менее важным является определение влияния каждой из этих характеристик на реакционную способность по отношению к кремнию и степень капиллярной пропитки пористых углеродных материалов, что, в конечном счете, позволило бы регулировать фазовый состав силицированного графита в широком диапазоне, а также физико-механические и теплофизические свойства.

Согласно данным, полученным методом рентгеновской дифракции, структура углеродных материалов состоит из одиночных или объединенных в пакеты базисных плоскостей, представляющих собой области когерентного рассеяния (о.к.р.) или кристаллиты с разной степенью совершенства кристаллической структуры [1]. Схематичная кристаллитная модель структуры углеродного материала представлена на рис. 1.



1 – атомы углерода, находящиеся в упорядоченном состоянии, дающие при рассеянии рентгеновских лучей вклад в интерференционные рефлекссы;
2 – атомы линейно полимеризованного углерода;
3 – атомы углерода, находящиеся в сильно деформированных сетках
(Последние два вида атомов дают вклад в диффузное рассеяние рентгеновских лучей)

Рис. 1. Схематическая кристаллитная модель структуры углеродного материала (сечение, перпендикулярное базисным плоскостям)

* Здесь и далее под термином «кристаллит» будем понимать область когерентного рассеяния (о.к.р.).