

Демченко В. О.,
аспірант, Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ

ФОРМУВАННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІТЧИЗНЯНИХ ЗОЛЬНИХ МІКРОСФЕР

Анотація. У статті розглянуто доцільність та основні сфери застосування зольних мікросфер. Охарактеризовано передумови утворення золошлакових відходів та зольних мікросфер. Вивчено основні чинники, що впливають на формування зольних мікросфер під час спалювання вугілля на різних ТЕС України. Наведено їх характеристики, серед яких: хімічний склад, фізико-механічні, теплофізичні та діелектричні властивості. Детально описано процес утворення зольних мікросфер на вітчизняних теплоелектростанціях, а також обґрунтовано перспективи використання цих матеріалів у будівельній промисловості. Наведено результати досліджень хімічного складу зольних мікросфер вітчизняних (Буриштинської, Курахівської, Придніпровської, Трипільської та Криворізької) ТЕС.

Ключові слова: зольні мікросфери, золошлакові відходи, алюмосилікатні мікросфери, магнітосфери, скляні мікросфери, наповнювач, відходи, зола винесення, тверде паливо.

Demchenko V. A.,
Postgraduate, Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv

CONSUMER PROPERTIES FORMATION OF DOMESTIC ASH MICROSPHERES

Abstract. The article examines the feasibility and the main scope of use of ash microspheres. The preconditions of ash&slag waste and ash microspheres formation are characterized. The basic factors that influence the formation of ash microspheres during coal combustion at different thermal power plants (TPP) in Ukraine are studied. The characteristics of ash microspheres are given, including: chemical composition, physical&mechanical, thermophysical and dielectric properties. Described in detail the process of formation of ash microspheres in domestic thermal power plants (TPP), as well as substantiated prospects of these materials using in the construction industry. The results of the study of chemical composition of ash microspheres of domestic (Burshtynska, Kurakhivska, Prydniprovska, Tripilska and Kryvorizska) thermal power plants (TPP) are given.

Keywords: ash microspheres, ash&slag waste, aluminosilicate microspheres, magnetospheres, glass microspheres, filler, waste, ash take-out, solid fuel.

Постановка проблеми. Утилізація відходів та комплексна переробка сировини – один з основних та найважливіших сучасних напрямків розвитку промисловості.

Прогресивною тенденцією в матеріалоємних галузях є використання відходів як сировини, придатної для індустріального застосування. Одним із видів таких відходів є алюмосилікатні мікросфери золовинесення, що вважаються побічним промисловим продуктом функціонування твердопаливних теплоелектростанцій. Їх використання дозволяє одночасно вирішувати два ключових завдання: утилізацію відходів та зменшення забруднення довкілля.

Золовинесення твердопаливних ТЕС потребує надання значних площ під відвали – сумарна площа відвалів відходів українських споживачів вугільного палива досягає 200 га, а загальний об'єм золошлакових відходів становить майже 387 млн тонн на рік. Землі, що відводяться для таких цілей, втрачають свою придатність до подальшого використання

навіть через десятки років після їх очищення. Зола у відвалах також забруднює атмосферу, ґрунтові та дощові води. В таких умовах важко недооцінити важливість утилізації та переробки відходів твердопаливних електростанцій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом все ширше зольні мікросфери використовуються в промисловості, що спричиняє своєю чергою доцільність вивчення характеристик цих матеріалів. Дослідження теплофізичних і фізико-механічних властивостей дисперсних наповнювачів схожі за своєю природою із зольними мікросферами.

Раніше вже було вивчено структуру і властивості полістиролбетону з мікросферними наповнювачами і оцінено вплив рецептурних факторів на їх фізико-механічні та теплозахисні властивості. Охарактеризовано технологію й методологію виготовлення водневонаповнених мікросфер на основі силікатних і боросилікатних систем.

Постановка завдання. Алюмосилікатні мікросфери золонесення зарекомендували себе як перспективний матеріал для використання їх у розробці та виготовленні багатофункціональних будівельних і композиційних матеріалів.

Останні можуть мати спеціальні експлуатаційні властивості, наприклад: з низькою або середньою густиною та високою міцністю, а також з підвищеними ізоляційними властивостями. Тому формування та аналіз факторів їх споживчих властивостей алюмосилікатних мікросфер є одним з основних напрямів комплексних досліджень. Для цього необхідно розглянути передумови та процес утворення зольних мікросфер, а також їх хімічний і морфологічний склад.

Виклад основного матеріалу дослідження. Створення довговічних, надійних, енергоефективних будівельних матеріалів з високими споживчими властивостями потребує особливої уваги у вирішенні проблемних питань підбору складу.

Фактори формування споживчих властивостей зольного тонкодисперсного наповнювача відіграють вагомую роль для подальшої розробки оптимальних рецептур. Так, для зольних мікросфер основними такими факторами є розподіл частинок за розмірами, питома поверхня, характер упакування частинок, хімічний склад тощо [1, с. 25-31].

Вибір наповнювача визначається насамперед розмірами його частинок і їхнім розподілом за розмірами (полідисперсністю), а також формою частинок і характером їх упакування. Більшість традиційно використовуваних дисперсних наповнювачів мають неправильну форму. Деякі наповнювачі, такі як зольні мікросфери, осаджені силікати, карбонати кальцію, мають більш правильну форму.

Зола – пилоподібний або шлакоподібний залишок, що утворюється з мінеральної частини палива, яке повністю згорає. Складається з продуктів окиснення і випалення золотвірних компонентів мінеральної частини та органічних сполук палива.

У промислових умовах зола утворюється у вигляді тонкодисперсного порошку – золи-виносу і шлаку – сплавленого уламкового матеріалу. У процесі спалювання палива з рідким шлаковидаленням переважно утворюється шлак, із сухим на 80% – зола винесення.

Остання у пилоподібному стані є тонкодисперсним матеріалом, що складається зазвичай із частинок розміром від декількох мікрометрів до десятих частин міліметра. Це дозволяє використовувати її без додаткового помелу [2, с. 196-202].

Будова і склад золи залежать від цілого комплексу факторів: виду і морфологічних особливостей палива, що спалюється, тонкості помелу в процесі його підготовки, зольності, хімічного складу мінеральної частини, температури в зоні горіння, часу перебування частинок у цій зоні тощо.

За хімічним, мінералогічним та гранулометричним складом золи є пилоподібними склокристалічними або склоподібними оксидними матеріалами переважно алюмосилікатної природи з домішками Fe, Ca, Mg, Na, K. Гранульовані золи, що утворюються під час плавлення вихідних компонентів вугілля, характеризуються найбільшою однорідністю.

Саме цей тип відходів вважається перспективною сировиною для отримання матеріалів заданого складу та властивостей завдяки найбільш високій однорідності та можливості додаткової стабілізації складу гранули, різноманітності їх фізичних характеристик (густини, розміру, магнітних властивостей, морфології).

За значного вмісту карбонатів у мінеральній частині вихідного палива під впливом високих температур у процесі горіння утворюються силікати, алюмінати і ферити кальцію – мінерали, здатні до гідратації. Такі золи під час затворювання водою здатні до тужавіння й самостійного тверднення. В них зазвичай містяться оксиди кальцію і магнію у вільному стані [3, с. 53-66].

Основні компоненти зол винесення: скляні мікросфери (СМ), кокс, магнітні частки, представлені переважно магнітосферами (МС), ценосфери (алюмосилікатні мікросфери – АСМ), а також їх агрегати та агломерати.

Форма і розподілення зольних частинок за розмірами залежать від багатьох параметрів: вугілля, що спалюється, та умов його підготовки, температури та часу перебування в котлі [4, с. 100-105].

Останніми роками інтенсивно розвивається напрямок, пов'язаний з розробкою методів виділення та використання мікросферичних компонентів летючих зол ТЕС (магнітних мікросфер або магнетитових мікрокульок та ценосфер чи порожнистих алюмосилікатних мікросфер), що володіють цінними технічними властивостями.

У зв'язку з тим, що зольні мікросфери – багатофункціональний матеріал, попередньо були проаналізовані їх різні властивості [5, с. 544-547].

Для їх дослідження доцільно використовувати технічні підходи, розроблені для дисперсних матеріалів, але в деяких випадках необхідно розробляти та застосовувати спеціальні методи й оснащення.

Для проведення досліджень хімічного складу зольних мікросфер використовувались продукти, отримані з Бурштинської (БУ), Курахівської (КУ), Придніпровської (PR), Трипільської (TR) та Криворізької (KR) ТЕС.

Зольні мікросфери Курахівської, Придніпровської та Криворізької ТЕС були отримані внаслідок спалювання вугілля Донецького кам'яновугільного басейну, а мікросфери Бурштинської та Трипільської ТЕС – в результаті спалювання вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну (табл. 1).

Таблиця 1

Хімічний склад (мас. %) вітчизняних зольних мікросфер

Характеристика	БУ	KU	PR	TR	KR
SiO ₂	56,46	56,197	56,20	60,68	58,33
Al ₂ O ₃	28,09	30,009	29,22	34,24	27,27
Fe ₂ O ₃	1,88	4,091	2,96	1,67	5,64
CaO	0,11	3,354	1,18	1,01	0,65
K ₂ O	3,71	5,107	4,60	0,95	2,17
TiO ₂	0,91	0,977	0,85	1,19	1,09

У табл. 1 зазначені основні характеристики параметрів зольних мікросфер. Дані отримані усередненням результатів за дослідженнями продуктів золовинесення різних ТЕС. Разом із тим, залежно від конкретної ТЕС та вугілля, що спалюється в ній, допускається, що певні значення можуть мати порівняно широкий інтервал варіювання [6, с. 77-79].

Результати рентгенофазного аналізу вузьких фракцій ценосфер вказують на значну частку аморфної фази. Домінуючою кристалічною фазою є кварц із середнім вмістом близько 10% від маси склокристалічної оболонки.

Зміщення його рефлексів у бік викривленої модифікації свідчать про наявність домішок. Вміст кварцу в ценосферах різної насипної густини відрізняється. Спостерігається закономірне зменшення інтенсивності ліній кварцу в 1,1 раза для зразків густиною 0,43 г/см³ та в 1,2-1,4 раза – з густиною 0,32 г/см³.

В немагнітних мікросферах, отриманих у результаті тристадійного розділення, що містять у своєму складі як перфоровані, так і неперфоровані ценосфери, поряд з фазою кварцу присутня також незначна кількість (не більше 5% мас.) муліту.

У разі розділення ценосфер на перфоровані та неперфоровані продукти останній потрапляє тільки в перфоровані ценосфери, тоді як неперфоровані містять лише одну фазу кварцу [7, с. 129-135].

Оскільки фракції представлені частинками, розміри яких розподілені та варіюються в межах трьох порядків, то неможливо отримати коректні результати, проаналізувавши всі фракції загалом. Результати будуть спотворюватися процесами агрегування та екранування.

Розміри часток золи з електрофільтрів варіюються в діапазоні від 200 нм до 500 мкм, причому найбільші частинки представлені або дуже легкими ценосферами, або коксовими частками з ажурною структурою та неізометричною формою. Саме цим

пояснюється низька густина зол винесення – пори і пустоти мікросфер.

Дослідження морфології продуктів поділу ценосфер методом скануючої електронної мікроскопії показує, що у всіх продуктах наявні глобули як з гладкою, так і з рельєфною поверхнею.

За низької пористості оболонки спостерігається гладка зовнішня поверхня глобули. Нерівна поверхня ценосфер обумовлена високою пористістю скла оболонки, причому розмір закритих пор у стінці змінюється в межах 1-10 мкм. Це пояснює занижені значення істинної густини матеріалу оболонки цих ценосфер (2,14-2,34 г/см³), отримані під час їх подрібнення до фракції 40 мкм (0,04 мм).

Невеликі мікросфери мають практично ідеальну сферичну форму. Це пов'язано з тим, що вихідні мінеральні агрегати малого розміру встигають розплавитися за 2-5 секунд перебування в зоні високих температур (1400-1750°C). За високого вмісту заліза поверхня набуває характерної форми через розділення скла за складом та кристалізацією. У зв'язку з наявністю у вугіллі мінералів глини із розмірами частинок від нанометрових до мікронних, а також тонкого помелу твердого палива перед подачею його в котел, мономінеральних часток, фактично, не залишається [8, с. 152-154].

В крупних фракціях частинки можуть мати частково оплавлену і навіть іррегулярну форму, а також агрегати та агломерати (вторинні утворення) часток, зокрема кокс. Колір часток варіюється від безбарвних та білих через кристалізацію муліту в скляній матриці, до кольорових – жовтих, зелених, червоних і чорних, що визначається в них вмістом алюмінію та заліза.

Загалом алюмосилікатні мікросфери (ценосфери) демонструють значну варіацію їхніх властивостей, що залежить від багатьох факторів. Наприклад, середній діаметр мікросфер коливається від 60 до 200 мкм, дійсна густина – від 0,5 до 0,7 г/см³, гідростатична міцність – від 20 до 35 МПа, мікросфери

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості алюмосилікатних мікросфер

Показник	Значення
Густина:	
- насипна	0,34
- істинна	0,64
Дисперсний склад:	
- діаметр	10...600
- середній діаметр	99
Міцність:	
1) на одновісне стискання:	
- за 20% деформації (P = 1,69 МПа), плаваючих мікросфер;	85,0
- за 40% деформації (P = 3,49 МПа), плаваючих мікросфер	55,8
2) на ізотропне стискання	
- P = 10,5 МПа, плаваючих мікросфер	81,0
50%-й рівень міцності	30
Плавучість	99
Кут природного відкосу	31,6

деяких ТЕС більш стійкі в кислотних середовищах, а деяких – в лужних (табл. 2) [9, с. 87-90].

Вищенаведені дані дають підставу припускати, що зольні мікросфери відповідно до своїх технічних характеристик і потенційного промислового ресурсу можуть конкурувати з такими широко використовуваними матеріалами, як промислові скляні мікросфери, легковагові теплоізоляційні матеріали, дисперсні наповнювачі пластмас та інші композиційні матеріали [10, с. 12-13].

Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі. Формування споживчих властивостей зольних мікросфер залежить від певних факторів, серед них – термічні умови утворення мікросфер, хімічний склад вугільної породи розподіл частинок за розмірами, питома поверхня, характер упакування частинок, технічні характеристики тощо. Алумосилікатні мікросфери є досить хорошим матеріалом для використання в будівельній промисловості. Зважаючи на вищенаведені дослідження, останні мають перспективу застосування для теплоізоляційних матеріалів як наповнювач. Тому передумови формування зольних мікросфер є фундаментом для їх подальшого дослідження та широкого використання в будівельній промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бернацкий А. Ф. Области применения золошлаковых отходов в строительной отрасли / А. Ф. Бернацкий, И. М. Себелев // Известия вузов. Строительство. – 2012. – № 1. – С. 25-31.
2. Полые микросферы из зол уноса электростанций / [Л. Д. Данилин, В. С. Дрожжин, М. Д. Куваев и др.] // Спец. выст. “Экология в энергетике – 2005”. – М. : Изд-во МЭИ, 2005. – С. 196-202.
3. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах-уноса тепловых электростанций / [В. С. Дрожжин, М. Я. Шпирт, Л. Д. Данилин и др.] // Химия твердого тела : журнал. – 2008. – № 2. – С. 53-66.
4. Полые микросферы из зол-уноса – многофункциональный наполнитель композиционных материалов / [Л. Д. Данилин, В. С. Дрожжин, М. Д. Куваев и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 4. – С. 100-105.
5. Дворкин Л. И. Строительные минеральные вяжущие материалы / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – М. : Инфа-Инженерия, 2011. – С. 544-547.
6. Данилович И. Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов / И. Ю. Данилович, Н. А. Сканави. – М. : Высшая школа, 1988. – С. 77-79.
7. Орешкин Д. В. Теплоизоляционный материал с полыми микросферами / Д. В. Орешкин, А. И. Сугкоев // Проблемы строительной теплофизики, систем

микроклимата и энергосбережения в зданиях : сборник докладов. – М. : НИИСФ, 1998. – С. 129-135.

8. Погодина Т. М. Современные материалы для общестроительных и отделочных работ : справочное пособие / Т. М. Погодина. – СПб. : ПрофиКС, 2003. – С. 152-154.

9. Походун А. И. Экспериментальные методы исследований : учебное пособие / А. И. Походун, А. В. Шариков. – СПб. : СПб ГУ ИТМО, 2006. – С. 87-90.

10. Товаров В. В. Зависимость свойств полых микросфер от химического состава / В. В. Товаров, Т. Н. Карканица // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 12-13.

REFERENCES

1. Bernackij, A.F. and Sebelev, I.M. (2012), “Areas of application of ash and slag waste in the construction industry”, *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*, vol. 1, pp. 25-31.
2. Danilin, L.D. Drozhzhin, V.S. Kuvayev, M.D. [et al.] (2005), “Hollow microspheres of fly ash plants”, *special projection “Environment in the energy sector – 2005”*, MJeI, Moscow, pp. 196-202.
3. Drozhzhin, V.S. Shpirt, M.Ja. Danilin, L.D. [et al.] (2008), “The processes of formation and basic properties of hollow aluminosilicate microspheres in ash ash of thermal power”, *Himija tverdogo tela*, vol. 2, pp. 53-66.
4. Danilin, L.D. Drozhzhin, V.S. Kuvayev, M.D. [et al.] (2012), “Hollow microspheres from fly ashes – multifunctional filler composite materials”, *Cement i ego primenenie*, vol. 4, pp. 100-105.
5. Dvorkin, L.I. and Dvorkin, O.L. (2011), *Stroitel'nye mineral'nye vjzhusshhie materialy* [Building mineral binders], Infa-Inzhenerija, Moscow, pp. 544-547.
6. Danilovich, I.Ju. and Skanavi, N.A. (1988), *Is-pol'zovanie toplivnyh shlakov i zol dlja proizvodstva stroitel'nyh materialov* [Use of fuel waste and ashes for the production of building materials], Vysshaja shkola, Moscow, pp. 77-79.
7. Oreshkin, D.V. and Sugkoev, A.I. (1998), “Insulating material with hollow microspheres”, *Problemy stroitel'noj teplofiziki, sistem mikroklimate i jenergosberezenija v zdaniyah: sbornik dokladov*, NIISF, Moscow, pp. 129-135.
8. Pogodina, T.M. (2003), *Sovremennye materialy dlja obshhestroitel'nyh i odelochnyh rabot* [Modern materials for civil and finishing works], ProfiKS, St. Petersburg.
9. Pohodun, A.I. and Sharikov, A.V. (2006), *Jeksperimental'nye metody issledovanij* [Experimental research methods], SPb GU ITMO, St. Petersburg.
10. Tovarov, V.V. and Karkanica, T.N. (1993), “The dependence of the properties of the hollow microspheres on the chemical composition”, *Stroitel'nye materialy*, vol. 7, pp. 12-13.