

УДК 662.613+538.21+54.162

## Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства

Т. А. ВЕРЕЩАГИНА<sup>1</sup>, Н. Н. АНШИЦ<sup>1</sup>, И. Д. ЗЫКОВА<sup>2</sup>, А. Н. САЛАНОВ<sup>3</sup>, А. А. ТРЕТЬЯКОВ<sup>4</sup>, А. Г. АНШИЦ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: tatiana@krsk.infotel.ru; anshits@krsk.infotel.ru

<sup>2</sup>Красноярский государственный технический университет,  
ул. Киренского, 26, Красноярск 660074 (Россия)

<sup>3</sup>Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

<sup>4</sup>ФГУП "Горно-химический комбинат",  
ул. Ленина, 53, Железногорск Красноярского края 660033 (Россия)

(Поступила 24.04.2001)

### Аннотация

Из летучих зол от сжигания кузнецких углей впервые выделены полые алюмосиликатные микро-сферы (ценосферы) стабилизированного химического и минерально-фазового состава с использованием четырехстадийного разделения, включающего магнитную сепарацию, гранулометрическую классификацию, гравитационное разделение и выделение перфорированных ценосфер. Методами сканирующей электронной микроскопии, химического, нейтронно-активационного и рентгенофазового анализа, а также атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой изучены морфология и состав ценосфер узких фракций. С использованием программы для расчета фазовых равновесий в магматических системах рассчитаны вязкость и равновесный минерально-фазовый состав оксидных систем, соответствующих по составу ценосферам узких фракций. Установлены корреляции между вязкостью алюмосиликатных расплавов и содержанием в них кремния, алюминия и железа, а также степенью раскристаллизации стекла ценосфер. Показано, что фаза кварца является доминирующей во всех продуктах разделения ценосфер, причем по содержанию кварца высоковязкие системы (немагнитные ценосферы) можно разделить на два класса, отличающихся наличием или отсутствием железосодержащих фаз. В низковязких расплавах (магнитные ценосферы) обнаружена дополнительная фаза магнетита. Обсуждается возможность расширения областей применения ценосфер на основании данных микроэлементного состава.

### ВВЕДЕНИЕ

Устойчивое развитие топливно-энергетического комплекса невозможно без решения проблемы утилизации золошлаковых отходов, образующихся в значительном количестве (свыше 100 млн т в год) на тепловых электростанциях (ТЭС) при сжигании твердого топлива [1, 2]. В настоящее время достаточно интенсивно развиваются как традиционные направления переработки отходов энергетики (например, производство стро-

ительных материалов [3–6]), так и наукоемкие, связанные с получением высокотехнологичных материалов на основе компонентов энергетических зол (катализаторов [7, 8], высокотемпературных аэрозольных фильтров [9] и др.). Для обеспечения прогнозируемости свойств таких материалов во всех случаях предъявляются определенные требования к составу исходного сырья, которое отличается высокой неоднородностью из-за различий в происхождении и в условиях сжигания угля.

По химическому, минерально-фазовому и гранулометрическому составу отходы энергетики представляют собой кусковые, гранулированные или пылевидные стеклообразные или стеклокристаллические оксидные материалы преимущественно алюмосиликатной природы, с примесями Fe, Ca, Mg, Na и K. Из них наиболее однородными являются гранулированные золы и шлаки, образующиеся при плавлении исходных минеральных компонентов угля. Именно этот тип отходов представляет собой перспективное сырье для получения материалов заданного состава и свойств благодаря более высокой однородности и возможности дополнительной стабилизации состава гранул за счет различий их физических характеристик (плотности, размера, магнитных свойств, морфологии).

В последние годы интенсивно развивается направление, связанное с разработкой методов выделения и использования микросферических компонентов летучих зол ТЭС (магнитных микросфер, или магнетитовых микрочастиц, и ценосфер, или полых алюмосиликатных микросфер), обладающих ценными технологическими свойствами [2]. Известные схемы выделения магнитных микросфер из мелкодисперсных порошков летучих зол, основанные только на магнитной сепарации [2, 10], позволяют получать магнитные концентраты переменного состава с содержанием магнитной фракции не более 60 %, что связано с образованием устойчивых агрегатов дисперсных частиц. Для стабилизации состава магнитных микросфер был разработан двухстадийный процесс разделения энергетических зол [11, 12], включающий магнитную сепарацию и гидродинамическую классификацию в восходящем пульсирующем потоке разделяющей среды, который обеспечивает разрушение агрегатов дисперсных частиц и получение магнитного продукта с чистотой до 98 %. Показано, что магнитные микросферы стабилизированного состава содержат кристаллические фазы оксидов железа (твердый раствор  $Fe_3O_4$ -Mg, Mn-феррита и  $\alpha-Fe_2O_3$ ), которые определяют каталитическую активность магнитных микросфер в реакциях окислительного превращения метана [7, 8, 11].

Выделение ценосфер, представляющих собой полые стеклокристаллические алюмо-

силикатные микросферы с незначительным содержанием Fe, Ca, Mg, K, Na и Ti, основано на их низкой плотности по сравнению с другими компонентами летучей золы [13-17]. Для использования в процессах изготовления теплоизоляционных, композиционных и строительных материалов [18, 19] ценосферы извлекают из зол уноса путем гравитационного разделения золы в водной среде, съема всплывшей фракции и ее обезвоживания [2, 20, 21]. Из легкого продукта гидросепарации дополнительно выделяют частицы недожога с плотностью 1.7-1.8 г/см<sup>3</sup>, всплывающие за счет высокой пористости и сорбции пузырьков воздуха, а также осколки ценосфер в виде полусфер, удерживаемые общей массой материала. Полученный материал характеризуется массовой долей ценосфер 80-90 %, кажущейся плотностью в среднем 0.6-0.7 г/см<sup>3</sup> (или насыпной плотностью 0.4-0.5 г/см<sup>3</sup>) при влажности до 5-10 % и гранулометрическим составом частиц от нескольких десятков до 400-500 мкм.

Особенности химического и минерально-фазового состава ценосфер в сочетании с такими их свойствами, как микросферический дизайн, низкая плотность, высокая механическая прочность (10 МПа при 0.5-10 % разрушении), термостабильность (температура спекания 1000-1450 °C), низкая теплопроводность (0.02-0.07 Вт/(м·K)) и химическая инертность, позволяют прогнозировать перспективность получения на их основе катализаторов, адсорбентов, фильтров и других высокотехнологичных материалов, способных функционировать в условиях воздействия агрессивных сред и высокой температуры. Для этого необходимы ценосферы со стабилизированными физико-химическими свойствами (диаметр, толщина и морфология стенки, плотность, удельная поверхность, теплопроводность, температура плавления, стойкость к агрессивным средам и др.) и заданным химическим и минерально-фазовым составом.

Существующие схемы разделения ценосфер ограничены их фракционированием по размеру [2] или по плотности [22], при этом с увеличением диаметра происходит рост концентрации железа в оболочках ценосфер [2]. Таким образом, можно ожидать существенных различий в химическом и минерально-

фазовом составе ценосфер, отличающихся также плотностью, морфологическими особенностями и магнитной восприимчивостью.

Цель настоящей работы – получение ценосфер стабилизированного химического и минерально-фазового состава и их детальное исследование комплексом физико-химических методов, включающим методы сканирующей электронной микроскопии (SEM), химического, нейтронно-активационного и рентгенофазового анализа, а также атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ценосферы, выделенные из летучих зол от сжигания кузнецких углей Новосибирской ТЭЦ-5 и Томь-Усинской ГРЭС.

Макроэлементный состав ценосфер (содержание Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti) определяли химическим анализом по ГОСТ 5382-91 "Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа". Определение микроэлементного состава ценосфер (Sc, Cr, Mn, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, W, Re, Os, Ir, Au, Hg, Th, U, V, Ni, Pb, P, Zr, Y) проведено методами нейтронно-активационного анализа (НАА) по ИН 24-41.89-96 и атомно-эмиссионного анализа (АЭА) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением (напряжение трубки 30 кВ, ток трубки 30 мА, объем навески образца  $\sim 1\text{см}^3$ ). Структуру поверхности и морфологию ценосфер изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа BS-350 (Tesla, Чехословакия). Истинную плотность стеклокристаллического материала ценосфер ( $r_{\text{ист}}$ , г/см<sup>3</sup>) определяли по ГОСТ 2211-65 (ИСО 5018-83) "Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности", а удельную поверхность ценосфер – методом термической десорбции аргона на приборе "Газометр ГХ-1" (ТУ 25-0585.001-85). Магнитную сепарацию проводили с помощью магнитного сепаратора марки 138Т (ТУ 24-8-1054-77) при силе тока 0.3 А и напряжении 200 В.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЕТУЧИХ ЗОЛ КУЗНЕЦКИХ УГЛЕЙ

Содержание ценосфер в летучей золе невелико и, по данным [2], изменяется в интервале 0.03-1.2 % (по массе). Наиболее высокий выход ценосфер (массовая доля 1.2 %) наблюдается при сжигании каменных углей Кузнецкого бассейна (Беловская ТЭЦ, Московская ТЭЦ-22, Владимирская ТЭЦ-1), что определяет целесообразность их выделения именно из зол кузнецких углей.

Химический состав ценосфер, образующихся при сжигании углей разных бассейнов, по данным [2], варьирует в широком диапазоне, массовая доля, %:  $\text{SiO}_2$  53-64.7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20-35.7,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.54-6.37, FeO 0.57-5.09, CaO 0.11-4.89, MgO 0.01-2.64, MnO 0.03-0.06,  $\text{K}_2\text{O}$  0.44-7.18,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.4-1.36,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.07-0.75,  $\text{SO}_3$  0.06-2.46, потери при прокаливании (п.п.п.) 0.22-10.86. В то же время ценосферы из каменного угля Кузнецкого бассейна, сжигаемого на разных ТЭС, характеризуются близким содержанием основных компонентов, массовая доля, %:  $\text{SiO}_2$  63.1-65.2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20-26.4,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.2-5.1, Ca 0.9-2.1, MgO 1.0-2.6,  $\text{K}_2\text{O}$  2.3-4.0,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.5-1.2.

Отличительной особенностью валового химического состава ценосфер летучих зол кузнецких углей по сравнению с ценосферами других источников является повышенное содержание в них кислотных оксидов ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), что указывает на высокую вязкость образующих их расплавов. Именно из расплавов высокой вязкости чаще всего формируются полые микросферы с тонкими стенками [2, 7], что ведет к более высокому их содержанию в золе уноса кузнецких углей по сравнению с другими источниками.

Сравнение гранулометрического состава ценосфер, полученных в результате сжигания кузнецких углей, показывает, что характер распределения частиц по размеру для разных источников их получения одинаков. Около 90 % ценосфер Томь-Усинской ГРЭС, а также свыше 96 % ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 относятся к широкой фракции 0.4-0.063 мм. Максимум распределения размера ценосфер всех источников лежит в диапазоне -0.4+0.1 мм, причем из ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 максимальный выход

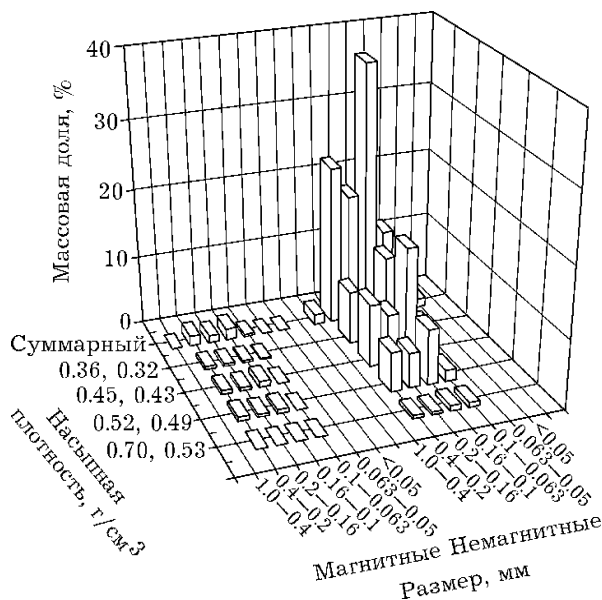


Рис. 1. Выход продуктов трехстадийного разделения ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5.

имеет фракция  $-0.16+0.1$  мм (около 40 %) (рис. 1), в то время как в ценосферах Томь-Усинской ГРЭС ее содержание падает до 23 %, а максимальным выходом отличается фракция  $-0.4+0.2$  мм (около 40 %). Анализ зависимости насыпной плотности частиц от их размера показывает, что в диапазоне  $0.063-1.0$  мм насыпная плотность ценосфер практически не меняется и составляет около  $0.4 \text{ г/см}^3$ .

#### РАЗДЕЛЕНИЕ ЦЕНОСФЕР

Для получения продуктов стабилизированного состава и свойств использована схема разделения легкого продукта гидросепарации летучей золы с содержанием ценосфер не менее 95 %, включающая сухую магнитную сепарацию, гранулометрическую классификацию магнитного и немагнитного продукта, гравитационное разделение путем последовательного помещения фракций ценосфер в воду (для отделения тяжелых примесей, например разрушенных ценосфер) и органические жидкости с плотностью менее  $1 \text{ г/см}^3$  (этанол, гексан). В результате трехстадийного разделения ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 были выделены 24 продукта с разной магнитной восприимчивостью (магнитные и немагнитные продукты в массовом отношении около 1:20), различных классов крупности ( $-0.4+0.2$ ,

$-0.2+0.16$ ,  $-0.16+0.1$  и  $-0.1+0.063$  мм) и насыпной плотности ( $0.32$ ,  $0.43$ ,  $0.49$  и  $0.36$ ,  $0.45$ ,  $0.52 \text{ г/см}^3$  для немагнитных и магнитных продуктов соответственно) (см. рис. 1).

Присутствие ценосфер разной насыпной плотности в составе продуктов одного размера дает основание предположить, что глобулы одного размера имеют разную толщину стенки при близком составе стеклокристаллической оболочки. Это предположение подтверждается результатами измерения истинной плотности стеклокристаллического материала оболочки немагнитных ценосфер, которая для ценосфер одного размера от насыпной плотности зависит незначительно. При этом наибольшая истинная плотность ( $2.31-2.34 \text{ г/см}^3$ ) характерна для ценосфер фракции  $-0.2+0.16$  мм, а для других фракций изменяется в диапазоне  $2.14-2.23 \text{ г/см}^3$ . Полученные значения истинной плотности существенно ниже значений, полученных в работе [2], которые достигают  $2.43 \text{ г/см}^3$  для ценосфер кузнецких углей и около  $2.53 \text{ г/см}^3$  для ценосфер, образующихся при сжигании антрацитов.

Такое отличие обусловлено, скорее всего, различной пористостью оболочки ценосфер, поскольку известно, что ценосферы из золы уноса антрацитовых углей имеют в основном непористые оболочки, а ценосферы из золы каменных углей характеризуются закрытой пористостью оболочек [2]. Очевидно, в составе всех узких фракций ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 содержится значительная доля глобул с пористыми стенками, отличающихся размером капсулированных газовых пузырьков.

Вакуумирование водных суспензий продуктов трехстадийного разделения ценосфер (4-я стадия) позволило выделить из каждого из них перфорированные ценосферы с различным выходом. Содержание перфорированных продуктов в различных фракциях ценосфер приведено на рис. 2. Как видно из представленных данных, крупные фракции немагнитных ценосфер  $-0.4+0.2$  и  $-0.2+0.16$  мм характеризуются наиболее высоким содержанием перфорированных ценосфер в продуктах с насыпной плотностью  $0.32 \text{ г/см}^3$ , в то время как в мелких фракциях  $-0.16+0.1$  и  $-0.1+0.063$  мм перфорированных ценосфер больше всего в тяжелых продуктах с насып-

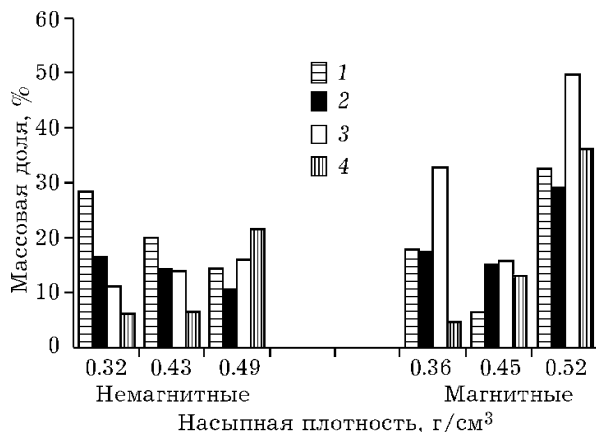


Рис 2. Содержание перфорированных продуктов в узких фракциях ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5. Размер фракции, мм: 0.4-0.2 (1), 0.2-0.16 (2), 0.16-0.1 (3), 0.1-0.063 (4).

ной плотностью 0.49 г/см<sup>3</sup>. Что касается магнитных ценосфер, то максимальным содержанием перфорированных продуктов, превышающим в 2-3 раза их содержание в немагнитных фракциях, отличаются все фракции с насыпной плотностью 0.52 г/см<sup>3</sup>, при этом во фракции -0.16+0.1 мм массовая доля перфорированных ценосфер указанной плотности достигает 50 %. Можно предположить, что образование сквозных пор в стенке ценосфер происходит по одному из двух механизмов, а именно, в результате локального разрушения тонких перегородок в пористой оболочке или образования трещин микронных размеров в стенке более раскристаллизованных глобул за счет разности коэффициентов термического расширения кристаллической и аморфной фаз.

**МОРФОЛОГИЯ И ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕНОСФЕР**

Исследование морфологии продуктов разделения ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 ме-

тодом сканирующей электронной микроскопии показывает, что во всех продуктах наблюдаются глобулы как с гладкой, так и с рельефной поверхностью. В качестве примера на рис. 3 приведены фотографии SEM двух основных морфологических типов ценосфер фракции -0.16+0.1 мм и участков их поверхности, причем на рельефной поверхности проявляются отверстия с вплавленными микросферами меньшего диаметра (1-10 мкм). Приведенные снимки показывают, что рельефность поверхности ценосфер зависит от степени закрытой пористости стекла оболочки. При низкой пористости оболочки (см. рис. 3, а, б) наблюдается гладкая внешняя поверхность глобулы. В этом случае оболочка может иметь также слоистую структуру. Именно слоистая структура позволяет объяснить изменение состава стекла по профилю стенки, наблюдаемое в работе [2], и влияет на значение истинной плотности материала оболочки.

Неровная поверхность ценосфер обусловлена высокой пористостью стекла оболочки (см. рис. 3, в, г), при этом размер закрытых пор в стенке изменяется в интервале 1-10 мкм. Это объясняет заниженные значения истинной плотности материала оболочки этих ценосфер (2.14-2.34 г/см<sup>3</sup>), полученные при их измельчении до фракции -40 мкм (-0.04 мм).

В морфологии перфорированных немагнитных ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 также выделяются два типа (рис. 4). Первый связан с наличием в оболочке разветвленных трещин шириной около 3 мкм и длиной до 50 мкм (см. рис. 4, а). Второй представлен гладкими и рельефными глобулами с округлыми отверстиями правильной или неправильной формы размером в среднем 10-30 мкм, сквозь которые просматриваются скопления мелких частиц сферической формы размером 1-10 мкм

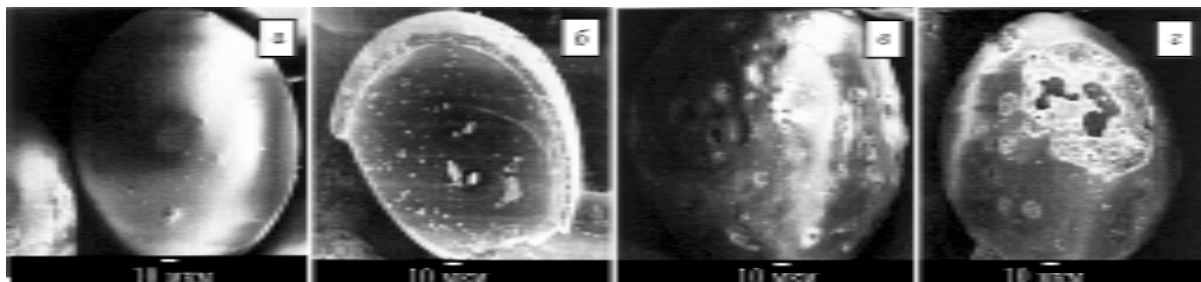


Рис. 3. Основные морфологические типы ценосфер кузнецких углей. Пояснения см. в тексте.

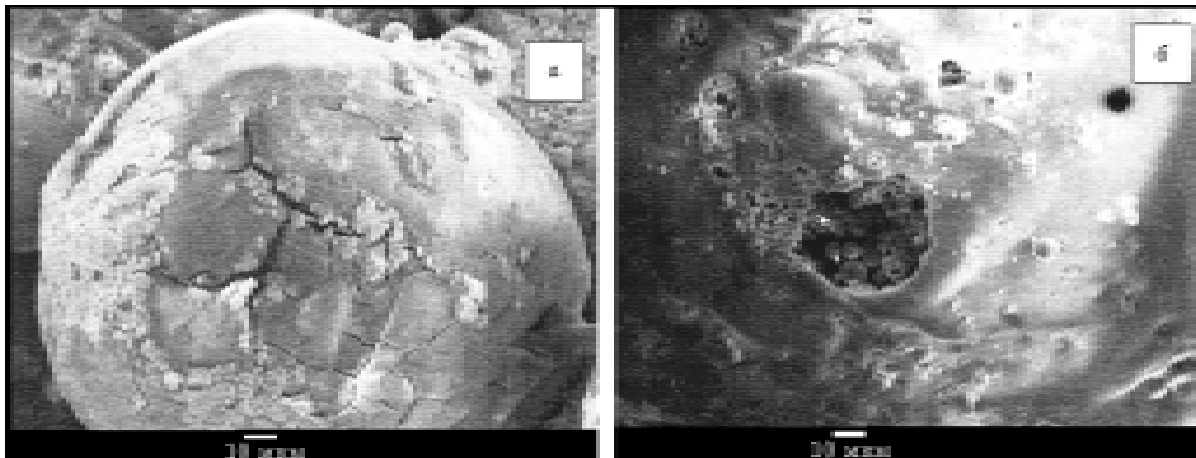


Рис. 4. Типы перфорированных ценосфер. Пояснения см. в тексте.

(см. рис. 4, б). Аналогичные морфологические типы присутствуют и в магнитных ценосферах.

Ценосферы второго типа встречаются также и во фракции неперфорированных ценосфер. Вероятно, ценосферы данного типа с открытыми порами на внешней стороне стеклокристаллической оболочки имеют открытую или закрытую пористость с ее внутренней стороны, что разделяет их на перфорированные со сквозными отверстиями в оболочке и неперфорированные без таких отверстий.

Измерение удельной поверхности ценосфер различных типов показало, что она составляет 0.3–0.7 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Вместе с тем полученные значения несколько превышают расчетные для поверхности массива гладких непористых сфер массой 1 г и размером от 0.4 до 0.05 мм, которые находятся в интервале 0.02–0.18 м<sup>2</sup>/г. Вероятно, в увеличение

удельной поверхности вносят вклад микросферы размером около 1–10 мкм, расположенные в оболочке ценосфер и доступные для адсорбата за счет наличия отверстий на внешней поверхности (см. рис. 4, б).

#### ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЦЕНОСФЕР

Содержание основных макрокомпонентов (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) в продуктах трехстадийного разделения ценосфер в сравнении с исходным валовым составом смешанного материала представлено на рис. 5. Приведенные данные свидетельствуют о том, что магнитные продукты обогащены железом, концентрация которого в 2–3 раза выше, чем в немагнитных продуктах. Кроме того, магнитные ценосферы отличаются от немагнитных повышенным содержанием магния и кальция,

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность ценосфер узких фракций, м<sup>2</sup>/г

Размер, мм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>					
	Немагнитные			Магнитные		
	0.32	0.43	0.49	0.36	0.45	0.52
-0.4+0.2	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.4	0.3	0.4
						0.4*
-0.2+0.16	0.7**	»	»	0.4	0.3	0.3
						0.3*
-0.16+0.1	0.6**	»	»	0.4	0.3	0.3
						0.5*

Примечание. Н.о. – не определялась. Одной звездочкой отмечены значения для перфорированных ценосфер, двумя – для неперфорированных.

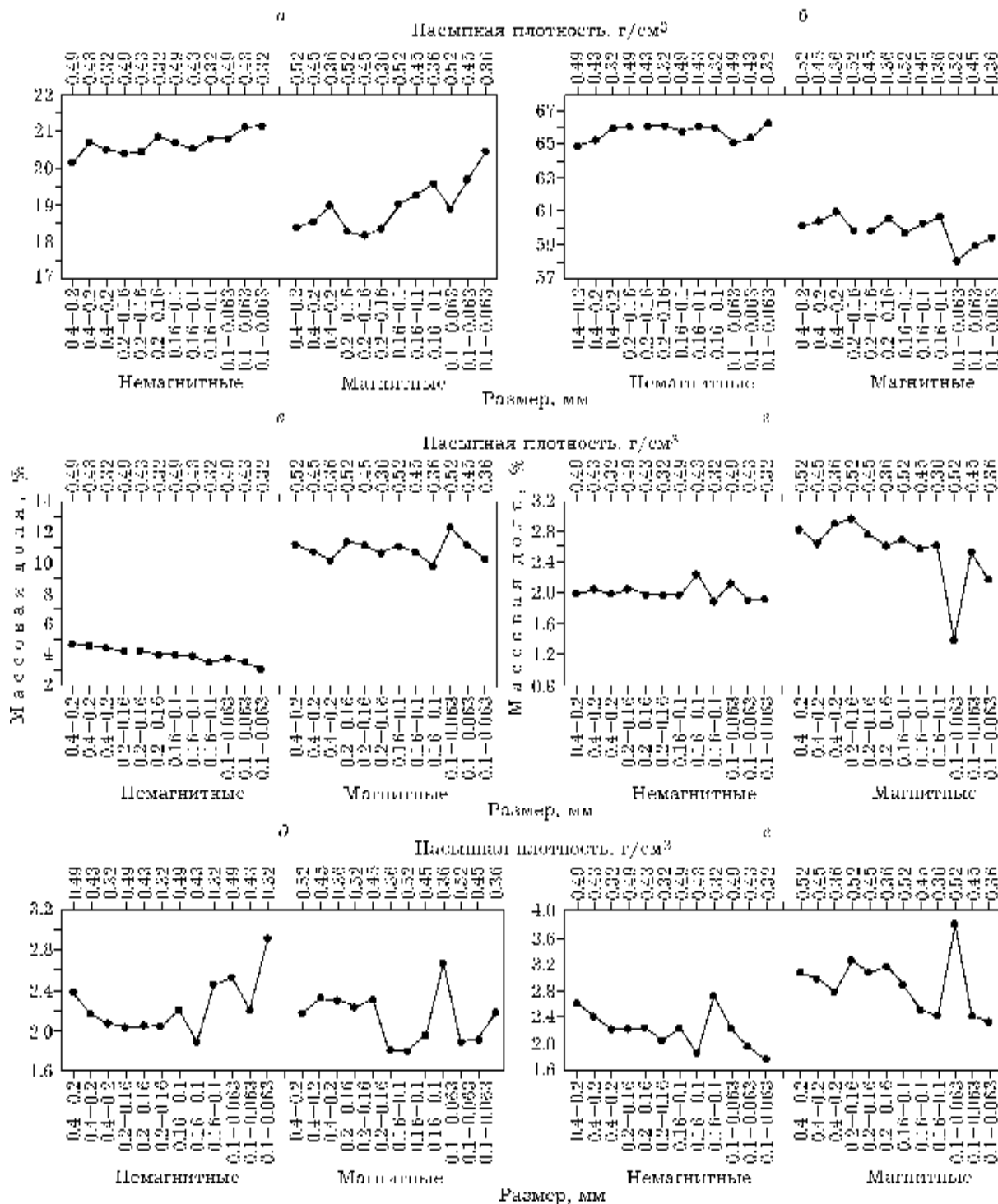


Рис. 5. Содержание основных компонентов в продуктах трехстадийного разделения ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 (по данным химического анализа): а -  $Al_2O_3$ , б -  $SiO_2$ , в -  $Fe_2O_3$ , г -  $MgO$ , д -  $K_2O$ , е -  $CaO$ .

а содержание  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  в них ниже. Что касается других компонентов, то разделение по магнитным свойствам не оказывает значительного влияния на их массовую долю в ценосферах, которая для магнитных и немагнит-

ных продуктов изменяется соответственно в следующих пределах:  $Na_2O$  0.5-1.3 и 0.2-0.6,  $K_2O$  1.8-2.3 и 1.8-2.9,  $TiO_2$  0.3-0.8 и 0.4-0.8 %.

В результате магнитной сепарации наряду с изменением состава ценосфер наблюда-

ется также флуктуация содержания железа, магния, кальция, калия и натрия в различных продуктах, различающихся размером и насыпной плотностью. Так, в немагнитных продуктах массовая доля железа монотонно снижается от 4.6 до 3.1 % при уменьшении диаметра глобул и их плотности, в то время как в магнитных продуктах наибольшим содержанием железа отличаются ценосферы с большей насыпной плотностью при одинаковом диаметре глобул.

В табл. 2 и 3 представлено содержание тяжелых металлов и радиоактивных элементов в узких фракциях ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 и Томь-Усинской ГРЭС, а на рис. 6 проведено сопоставление концентраций токсичных элементов (Cr, Th, U и As) в ценосферах разных источников с их средним содержанием (кларком) в гранитной оболочке Земли [23]. Как можно видеть, содержание Cr, Th, U и As в ценосферах не превышает в пределах ошибки определения кларки данных элементов в гранитоидах, что позволяет расширить область применения ценосфер с учетом их низкой токсичности.

Известно, что физико-химические свойства многокомпонентных оксидных систем, лежащие в основе получения материалов на их

основе (температурный интервал плавления, температура ликвидуса, вязкость расплава и его способность к раскристаллизации), находятся в непосредственной зависимости от их макроэлементного состава [6]. Для получения таких данных была проведена оценка вязкости расплавов, соответствующих по составу продуктам разделения ценосфер, с использованием программы Melts для расчета фазовых равновесий в магматических системах [24]. Установлена линейная корреляция между расчетной вязкостью расплавов исследуемых оксидных систем при 1400 °С и содержанием кремния, алюминия и железа, при этом в случае железа наблюдается обратно пропорциональная зависимость (рис. 7). Таким образом, расплавы, соответствующие по составу немагнитным ценосферам, обладают вязкостью, на порядок превышающей вязкость расплавов, аналогичных по составу магнитным продуктам.

Известно, что вязкость расплава оказывает влияние на уровень его раскристаллизации и минерально-фазовый состав. В связи с этим было интересно определить соответствие реального минерально-фазового состава ценосфер равновесному составу, полученному расчетным путем [24].

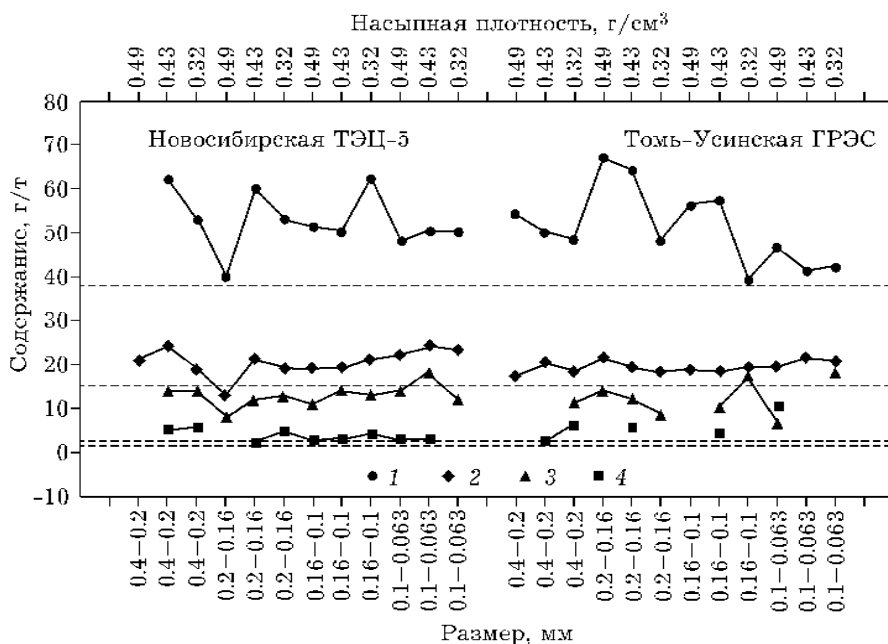


Рис. 6. Содержание Cr (1), Th (2), U (3), As (4) в узких фракциях немагнитных ценосфер из разных источников. Штриховая линия — содержание в гранитоидах.



ТАБЛИЦА 2

Массовая доля токсичных элементов в немагнитных ценосферах летучей золы Новосибирской ТЭЦ-5, % (по данным НАА и АЭА с ИСП)

Элемент	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , и размер фракции, мм												Относительная погрешность, %
	0.32				0.43				0.4				
	0.4-0.2	0.2-0.16	0.16-0.1	0.1-0.063	0.4-0.2	0.2-0.16	0.16-0.1	0.1-0.063	0.4-0.2	0.2-0.16	0.16-0.1	0.1-0.063	
Cr	0.0053	0.0053	0.0062	0.005	0.0062	0.006	0.005	0.005	0.006	0.004	0.0051	0.0048	<32
Mn	0.044	0.014	0.026	0.022	0.04	0.04	0.03	0.026	0.045	0.038	0.032	0.03	<32
Co	0.0012	0.0013	0.0011	0.0014	0.0012	0.0012	0.0015	0.0014	0.0017	0.00084	0.0013	0.0014	<32
Zn	<0.009	<0.005	<0.002	<0.013	<0.008	<0.007	<0.0025	<0.012	<0.008	<0.0011	<0.0017	<0.007	<32
As	0.00056	0.00046	0.00042	<0.0005	0.0005	0.00023	0.00031	0.0003	<0.0015	<0.0001	0.00027	0.00029	<32
Sr	<0.07	<0.034	0.034	<0.06	0.05	0.034	<0.06	<0.06	0.024	<0.06	<0.05	0.043	<32
Cd	<0.022	<0.001	<0.005	<0.0014	<0.009	<0.009	<0.008	<0.005	<0.04	<0.0031	<0.0014	<0.005	<32
Sb	0.00021	0.00015	0.00019	0.00023	0.00027	0.00037	0.00025	0.00015	0.00027	0.000092	<0.0004	0.00013	<32
Ba	0.088	0.07	0.081	0.07	0.084	0.077	0.078	0.08	0.079	0.056	0.091	0.085	<32
Hg	<0.0004	<0.00018	<0.00012	<0.0005	<0.00032	<0.00025	<0.00016	<0.0005	<0.0007	<0.00007	<0.0001	<0.00028	<32
Th	0.0019	0.0019	0.0021	0.0023	0.0024	0.0021	0.0019	0.0024	0.0021	0.0013	0.0019	0.0022	<32
U	0.0014	0.0013	0.0013	0.0012	0.0014	0.0012	0.0014	0.0018	<0.002	0.00084	0.0011	0.0014	<32
V	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.01	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.011	0.007	0.008	Н.о.	20
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	25
Pb	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	25

Примечание. Н.о. – не определялась.



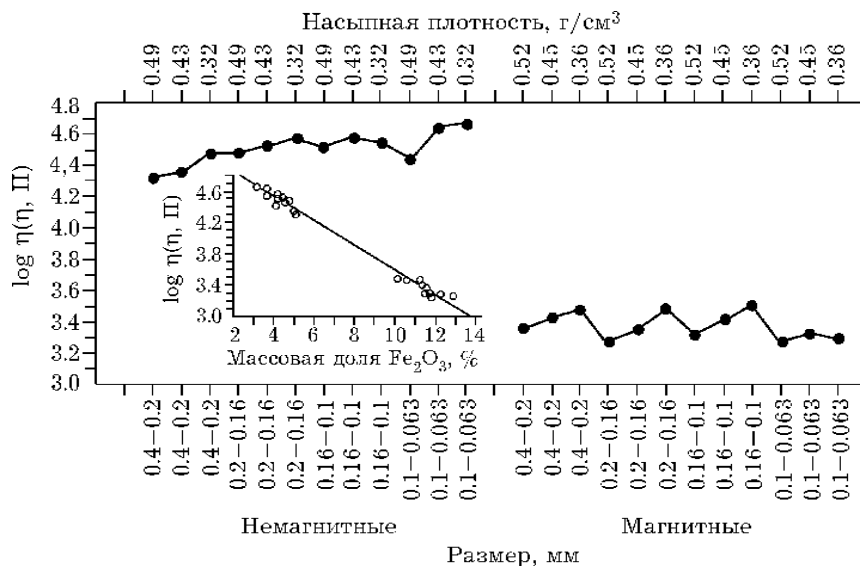


Рис. 7. Расчетная вязкость алкмосиликатных расплавов, имеющих состав продуктов разделения ценосфер, при 1400 °С.

Результаты РФА ценосфер узких фракций указывают на значительную долю рентгеноаморфной фазы во всех ценосферах. Доминирующей кристаллической фазой является кварц со средним содержанием около 10 % от массы стеклокристаллической оболочки. Рефлексы кварца ( $d = 3.363 \text{ \AA}$ ,  $I = 100 \%$ ) несколько сдвинуты в сторону его искаженной модификации, что может свидетельствовать о наличии примесей в его составе. В большинстве образцов фаза кварца представляет собой достаточно крупные частицы размером не менее  $1000 \text{ \AA}$ , причем это наиболее характерно для узких фракций (перфорированных или неперфорированных ценосфер). Кроме того, содержание кварца в ценосферах разной насыпной плотности различно, при этом наблюдается закономерное уменьшение интенсивности линий кварца по сравнению с наиболее плотными образцами в 1.1 раза у образцов с плотностью  $0.43 \text{ г/см}^3$  и в 1.2-1.4 раза у образцов с плотностью  $0.32 \text{ г/см}^3$ .

В немагнитных ценосферах, полученных в результате трехстадийного разделения и содержащих как перфорированные, так и неперфорированные ценосферы, наряду с фазой кварца присутствует незначительное количество (не более 5 %) фазы муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $d = 3.401 \text{ \AA}$ ,  $I = 100 \%$ ). При разделении ценосфер на перфорированные и неперфорированные продукты муллита обна-

руживается только в перфорированных ценосферах, в то время как неперфорированные содержат одну фазу кварца.

В перфорированных ценосферах таких фракций, как  $-0.4+0.2$ ,  $-0.1+0.063 \text{ мм}$  ( $r = 0.49 \text{ г/см}^3$ ) и  $-0.1+0.063 \text{ мм}$  ( $r = 0.43 \text{ г/см}^3$ ), наряду с муллитом и кварцем выявлено наличие железосодержащей кристаллической фазы  $\text{FeSiO}_3$  с основной линией в области  $2\theta = 29.40^\circ$  ( $d = 3.038 \text{ \AA}$ ,  $I = 100 \%$ ).

Основным отличием магнитных ценосфер от немагнитных является появление в их составе наряду с кварцем фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Следует также отметить отсутствие существенных различий в фазовом составе перфорированных и неперфорированных ценосфер, где регистрируются фазы кварца, магнетита и муллита (последняя на уровне предела обнаружения). В то же время муллит не проявляется во всех продуктах с  $r = 0.52 \text{ г/см}^3$ . Кроме того, во фракции  $-0.1+0.063 \text{ мм}$  ( $r = 0.52 \text{ г/см}^3$ ) обнаружена фаза  $\text{FeSiO}_3$  ( $d = 3.038 \text{ \AA}$ ,  $I = 100 \%$ ), которая наблюдалась и в немагнитных ценосферах.

На рис. 8 представлена зависимость расчетного и экспериментального содержания кварца в узких фракциях ценосфер от вязкости расплавов, отвечающих по составу немагнитным продуктам разделения. Количественная оценка содержания кристаллической фазы кварца была проведена на основе интенсив-

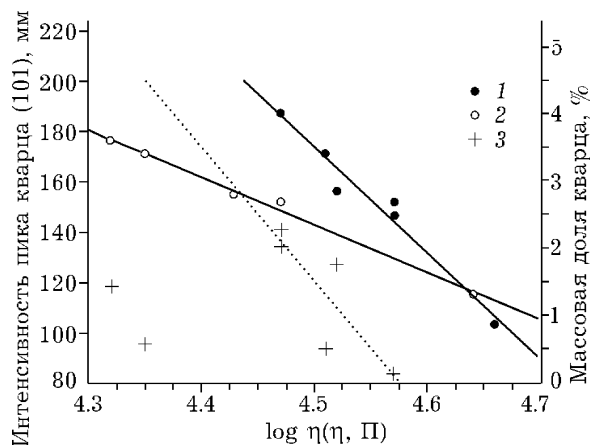


Рис. 8. Зависимость расчетного и экспериментального содержания кварца от вязкости расплава ценосфер: 1 – образцы без железосодержащих фаз; 2 – образцы, включающие фазу  $\text{FeSiO}_3$ ; 3 – расчет.

ности 100%-го дифракционного пика кварца ( $d = 3.363 \text{ \AA}$ ). Из приведенных данных следует, что экспериментальные значения укладываются в две обратно пропорциональные линейные зависимости с различным углом наклона, что указывает на наличие ценосфер двух классов, отличающихся по своему минеральному составу: 1) ценосферы без железосодержащих фаз, относящиеся к фракциям  $-0.2+0.16$  и  $-0.16+0.1$  мм; 2) ценосферы фракций  $-0.4+0.2$  и  $-0.1+0.063$  мм, которые содержат фазу  $\text{FeSiO}_3$ . Расчетные значения содержания кварца в раскристаллизованных оксидных системах, имеющих состав ценосфер, также укладываются в симбатную линейную зависимость с близким к экспериментальной зависимости, полученной для ценосфер первого класса, углом наклона. Это позволяет предположить, что состав ценосфер первого класса, относящихся к фракциям  $-0.2+0.16$  и  $-0.16+0.1$  мм, более однороден и близок к равновесному минеральному составу.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что четырехстадийное разделение ценосфер, включающее магнитную сепарацию, гранулометрическую классификацию, гравитационное разделение и выделение перфорированных ценосфер, обеспечивает получение ценосфер стабилизированного химического и минерально-фазового состава.

Установлено, что вязкость алюмосиликатных расплавов, соответствующих по составу ценосферам узких фракций, зависит от содержания в них кремния, алюминия и железа и коррелирует со степенью раскристаллизации стекла ценосфер. Фаза кварца является доминирующей во всех продуктах разделения ценосфер, причем по содержанию кварца высоковязкие системы (немагнитные ценосферы) можно разделить на два класса, отличающихся наличием или отсутствием железосодержащих фаз. В низковязких расплавах (магнитные ценосферы) наблюдается также фаза магнетита.

Содержание токсичных элементов в ценосферах находится в пределах их кларков в гранитной оболочке Земли, что позволяет расширить сферу применения ценосфер с учетом их низкой токсичности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Состав и свойства золы и шлака ТЭС: Справочное пособие, Под ред. В. А. Мелентьева, Энергоатомиздат, Ленинград, 1985.
- 2 Л. Я. Кизильштейн, И. В. Дубов, А. Л. Шниццлуг, С. П. Парада, Компоненты зол и шлаков ТЭС, Энергоатомиздат, Москва, 1985.
- 3 В. М. Бабич, П. М. Окладников, В. Н. Лъгач, М. А. Менковский, Комплексное использование сырья и отходов, Химия, Москва, 1988.
- 4 Л. Я. Голдштейн, Н. П. Штейерт, Использование топливных зол и шлаков в производстве цемента, Стройиздат, Ленинград, 1977.
- 5 Г. И. Овчаренко, Золой углей КАТЭКа в строительных материалах, Изд-во Краснояр. ун-та, Красноярск, 1991.
- 6 Л. Н. Шелудяков, Э. А. Косьянов, Ю. А. Маркренков, Комплексная переработка силикатных отходов, Наука, Алма-Ата, 1985.
- 7 А. G. Anshits, E. N. Voskresenskaya, E. V. Kondratenko et al., *Catalysis Today*, 42 (1998) 197.
- 8 А. G. Anshits, E. V. Kondratenko, E. V. Fomenko et al., *Ibid.*, 64 (2001) 59.
- 9 Y. M. Jo, R. Huchison, J. A. Raper, *Waste Management and Research*, 14 (1996) 281.
- 10 Пат. 4432868 США, 1984.
- 11 А. Г. Аншиц, В. А. Низов, Е. В. Кондратенко и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 105.
- 12 Пат. 2129470 РФ, 1999.
- 13 J. Raask, *Inst. Fuel*, 41 (1968) 339.
- 14 J. Pedlow, *Cenospheres*, U.S. Bur. of Mines, 1974, IC 8640, pp. 33-43.
- 15 G. L. Fisher, D. P. J. Chang, M. Brummer, *Science*, 192 (1976) 553.
- 16 Л. Я. Кизильштейн, А. Л. Шниццлуг, В. Г. Рылов, *Химия твердого топлива*, 6 (1987) 122.

- 17 J. F. Chavez, R. Morales, R. Lastra, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 27 (1987) 531.
- 18 Л. А. Феднер, С. Н. Ефимов, М. А. Суханов, М. Я. Шпирт, *Строительные материалы*, 3 (1995) 22.
- 19 Пат. 4016229 США, 1977.
- 20 Пат. 2013410 РФ, 1994.
- 21 Пат. 2017996 РФ, 1994.
- 22 Пат. 4115256 США, 1978.
- 23 А. И. Перельман, *Геохимия*, Высшая школа, Москва, 1989.
- 24 M. S. Ghiorso, R. O. Sack, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119 (1995) 197.