

УДК 662.613+538.21+54-162

## Промпродукты селективного отбора высококальциевых летучих зол и получение на их основе специальных цементов и магнитных микросфер

О. М. ШАРОНОВА<sup>1</sup>, А. Г. АНШИЦ<sup>1,2</sup>, Л. А. СОЛОВЬЕВ<sup>1</sup>, А. Н. САЛАНОВ<sup>3</sup>

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

E-mail: shar@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет,  
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

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

### Аннотация

Изучены высококальциевые летучие золы бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна, селективно отобранные из разных точек установки золоулавливания на БГРЭС-1 (конвективная шахта, форкамера и каждое из четырех полей электрофильтров). Установлены различия этих промпродуктов по химическому составу, дисперсности, вяжущим свойствам. В системе химической классификации летучих зол определены их типы. Показано, что золы березовского, назаровского углей с 1–4-го полей электрофильтров отличаются от всех известных зол максимально высоким содержанием кальция. Из фазовой диаграммы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  следует, что из зол электрофильтров могут образоваться гидравлически активные фазы, аналогичные основным фазам портландцементного клинкера. При этом в силу различий состава зол будет изменяться и соотношение этих фаз. Наряду с различной дисперсностью это позволяет получать на их основе портландцементы со специальными свойствами. Получены шесть фракций магнитных микросфер высокой чистоты, изучен их химический, количественный фазовый состав и морфология, включая вклад разного типа глобул и структурно-текстурные особенности материала, определены способы применения, установлены тенденции изменения состава и морфологии с изменением размера фракции.

**Ключевые слова:** летучая зола, состав, дисперсность, вяжущие свойства, магнитные микросферы

### ВВЕДЕНИЕ

В мировой практике летучие золы (ЛЗ) тепловых станций применяются вместо природного сырья при производстве портландцементного клинкера и композиционных цементов [1, 2]. Это позволяет не только снизить затраты на размол компонентов благодаря высокой дисперсности зол, но и улучшить ряд свойств изделий при использовании ЛЗ в качестве минеральной добавки к цементам: снизить тепловыделение, деформации усадки и набухания, улучшить защитные свойства против гамма- и нейтронного излучения, повысить стойкость к агрессивным средам [3–5].

Устойчивой тенденцией последнего десятилетия в мире является улучшение качест-

ва зол за счет стабилизации их дисперсности и состава с помощью селективного отбора [6, 7] или на установках по кондиционированию зол (пневмоклассификация, рассеивание, сушка, размол) [8]. Селективный отбор в системе золоулавливания способствует стабилизации гранулометрического, химического, фазового состава зол, в результате чего они представляют собой промпродукты постоянного качества. Например, в работе [6] показаны различия алюмокремнистых зол, отобранных на разных полях электрофильтров (ЭФ): от 1-го к 3-му полю уменьшается размер частиц и содержание кварца, возрастает количество аморфной фазы, а в ее составе повышается содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и снижается доля  $\text{SiO}_2$ . Для улучшения свойств ЛЗ при применении ее в качестве наполнителя

в цементах отбирали более мелкие, химически активные фракции с последних трех полей ЭФ [7]. На установке пневмокласификации из ЛЗ получают продукт, на 90 % состоящий из частиц с размером  $<5$  мкм, и фракцию 5–45 мкм для использования в качестве наполнителя в полимерной и резиновой промышленности [8]. Наличие микросферических компонентов в ЛЗ способствует улучшению пластичности цементных растворов, а при получении полимерных изделий – продвижению потока во время экструзии и заливки. В резиновой промышленности ЮАР и производстве пластиков применяют узкие фракции ЛЗ в качестве функционального заполнителя для получения изделий высшего качества [7].

Для получения цементов наиболее перспективны ЛЗ с повышенным содержанием кальция, поскольку это способствует снижению выбросов  $\text{CO}_2$  в производстве клинкера благодаря замене карбонатного компонента. Кроме того, наличие вяжущих свойств позволяет уменьшить долю цемента в вяжущих композициях или создать бесцементные вяжущие смеси [9]. В совокупности с влиянием микросферических частиц применение высококальциевых ЛЗ в качестве заменителя цемента в бетонах модифицирует их свойства, как в подвижном, так и в отвержденном состоянии, с улучшением характеристик укладываемости, деформации при усадке, стойкости к температурному воздействию и к истиранию [10].

Ключевыми факторами, влияющими на свойства микросфер в процессах гидратации и твердения, поведение в твердофазных композициях и устойчивость в агрессивных средах, являются минерально-фазовый состав и дисперсность. При этом алюмокремнистые золы отличаются слабой зависимостью состава кристаллических фаз микросфер от их дисперсности и близкой реакционной способностью по отношению к HF [11]. Однако для тонких фракций микросфер высококальциевых зол идентифицировано как минимум три типа микросфер, различающихся содержанием кальция, реакционной способностью по отношению к кислотным реагентам и, предположительно, вяжущими свойствами [12].

Одна из наиболее распространенных разновидностей микросферических компонентов ЛЗ от пылевидного сжигания угля на тепло-

вых станциях – это магнитные микросферы (ММ), характеризующиеся высоким содержанием железа. Состав ММ существенно различается для алюмокремнистых и высококальциевых зол [13, 14], что проявляется в отличиях по количеству, составу и свойствам магнитной феррошпинельной фазы и стеклофазы, морфологии микросфер и способам их применения.

Целью данной работы было изучение состава, дисперсности и морфологии промпродуктов селективного отбора высококальциевых ЛЗ углей Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна (КАБ) и выделенных из них ММ, а также исследование возможности их применения при получении специальных цементов и магнитных микросферических материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

В качестве объекта исследования выбраны ЛЗ, полученные при пылевидном сжигании бурого угля марки Б2 Березовского разреза КАБ. Образцы селективно отобраны в системе золоулавливания на БГРЭС-1, которая входит в число крупнейших электростанций Сибири с мощностью 1460 МВт, потреблением угля 4.535 млн т/год и производством ЛЗ около 300 тыс. т/год. Сжигание осуществляется в котлоагрегатах П-67 с твердым шлакоудалением при температуре 1350–1450 °С. Зольность Березовского угля примерно равна 7 % [15]. Доля летучей золы составляет  $\geq 95$  %, шлака –  $\leq 5$  %. Улавливание золы осуществляется на электрофильтрах ЭГД2-128-9-6-4-200-5 с коэффициентом 98.5 %. Отбор зольных промпродуктов произведен в конвективной шахте (КШ), форкамере (ФК) и с каждого из четырех полей ЭФ (1–4 поле) с выходом 3.8, 5.1, 50.4, 25.5, 10.1 и 5.1 % соответственно.

Магнитный концентрат был выделен на БГРЭС-1 из объединенных продуктов КШ и 1-го поля ЭФ, его насыпная плотность составляет около 2.0 г/см<sup>3</sup>, содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 84.5 %. Гранулометрический состав концентрата представлен в основном крупными фракциями (рис. 1), что позволило получить вы-

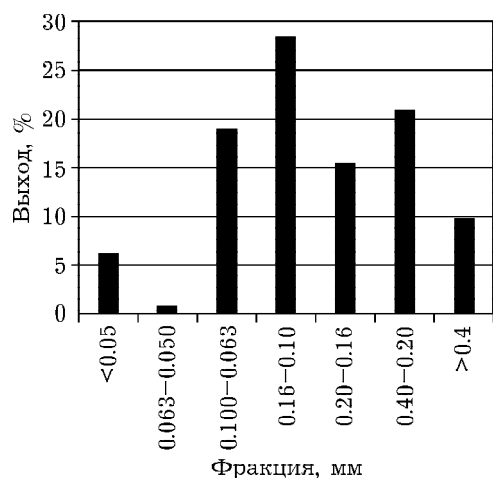


Рис. 1. Гранулометрический состав магнитного концентрата.

сокочистые фракции ММ по трехстадийной схеме: 1) рассев концентрата на шесть фракций; 2) сухая магнитная сепарация каждой фракции на сепараторе марки 138Т при напряженности магнитного поля 0.3 Тл; 3) контрольный рассев каждой фракции. Выход узких фракций ММ снижался с уменьшением размера частиц: от 90 % для фракции 0.4–0.2 мм до 44 % для фракции <0.05 мм.

#### Методы исследований

Отбор проб и подготовку к анализу проводили в соответствии с ГОСТ 23148–98 [16] и ГОСТ 26565–85 [17]. Гранулометрический состав материалов определяли методом сухого просеивания пробы по ГОСТ 18318–94 [18] на вибрационной установке ВП-С/220, используя набор сит с размером отверстий 0.4, 0.2, 0.16, 0.1, 0.063, 0.05 мм. Распределение частиц по размерам изучалось с помощью лазерного анализатора MicroTec 22 фирмы Fritsch.

Макроэлементный состав и потери при прокаливании (п.п.п.) промпродуктов и ММ определены методами химического анализа по ГОСТ 5382–91 [19].

Рентгенограммы сняты на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD с вторичным графитовым монохроматором и твердотельным матричным детектором PIXcel. Для минимизации эффекта микропоглощения железосодержащих фаз использовалось  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение. Фазовая идентификация проведена с использованием интерактивной поисковой сис-

темы [20]. Количественный фазовый анализ выполнен с применением полнопрофильного подхода Ритвельда [21] и метода минимизации производной разности [22]. Для определения содержания аморфной фазы использовался внутренний стандарт NaCl.

Изучение морфологии на порошковых образцах и полированных срезах, полученных фиксацией микросфер в эпоксидной смоле и конечной шлифовкой на микропорошке ЗМ, проводили с использованием оптического микроскопа “Биолам” (ЛОМО), оснащенного цифровой видеокамерой ССТV (Panasonic), а также методом растровой электронной микроскопии на приборе LEO 1455 с ускоряющим напряжением 20 кВ и разрешением до 30 нм и микроскопе BS-350 (TESLA) с ускоряющим напряжением 30 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Зольные промпродукты

Исследование химического состава зол из шести точек отбора показало значительные отличия в содержании  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и величине п.п.п. (табл. 1). В частности, при переходе от КШ к 4-му полю ЭФ наблюдается уменьшение содержания  $\text{SiO}_2$  (в 2.3 раза) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в 3.3 раза), но возрастает содержание  $\text{SO}_3$  (в 100 раз) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (в 4.8 раза). Содержание CaO существенно ниже в продуктах с КШ (25.27 %) и ФК (36.53 %) по сравнению с золами ЭФ (41.21–45.88 %). Напротив, наиболее высокие значения п.п.п. наблюдаются в продуктах с КШ (25.46 %) и ФК (14.28 %) по сравнению с золами ЭФ (6.3–12.2 %), не проявляя устойчивой тенденции в целом. Содержание компонентов  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  и MnO составляет менее 0.5 % и, видимо, их влияние на свойства зол минимально.

Высокое содержание кальция в золах энергетических углей наблюдается, как правило, только для углей низкого ранга (марки Б1–Б3), причем не все угли этих марок характеризуются высоким содержанием кальция в золе [23, 24]. Золо с содержанием CaO >40 % встречаются очень редко, и их состав, свойства и области применения изучены в меньшей степени. Об этом свидетельствуют и

ТАБЛИЦА 1

Химический состав промпродуктов летучей золы Березовской ГРЭС-1, мас. %

Компоненты	Точка отбора					
	Конвективная шахта	Форкамера	Поле электрофильтров			
			1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	26.18	19.02	19.58	15.40	11.85	11.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.15	7.05	9.86	9.45	8.41	9.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.70	11.10	5.62	4.58	4.45	3.39
CaO	25.27	36.53	45.88	43.69	45.1	41.21
MgO	3.42	4.20	4.36	4.94	5.72	4.50
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.40	0.79	0.86	0.88	1.91
K <sub>2</sub> O	0.47	0.24	0.31	0.33	0.24	0.36
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.33	0.13	0.05	0.10	0.06
MnO	0.30	0.30	–	–	–	–
SO <sub>3</sub>	0.15	7.10	6.67	10.99	10.56	15.78
П.п.п	25.46	14.28	6.30	9.20	12.20	11.20
Σ	100.28	100.32	99.51	99.50	99.51	99.54
R = CaO/ SiO <sub>2</sub>	0.97	1.92	2.34	2.84	3.81	3.66

данные диаграммы классификации летучих зол (рис. 2) [9]: подавляющая часть зол 37 тепловых станций Евросоюза [9] и 46 ТЭС России и стран СНГ [14, 23, 24] относится к алюмокремнистым (тип S, Sialic), которые содержат более 77 % суммы SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>O + TiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в основном за счет высокого

(>70 %) содержания SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В узкой области, локализованной вблизи границы с типом S, находятся составы зол типа FS (Ferrisialic), которые отличаются повышенным содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11–19 %). Золо с повышенным содержанием кальция – тип CS (Calsialic) – имеют широкий состав, к ним относятся и золы бурых углей Ирша-Бородинского и Березовского разрезов КАБ. Золо с 1–2-го полей ЭФ угля Назаровского разреза [24] относятся к типу FCS (Ferricalcialic).

Летучие золы селективного отбора на БГРЭС-1 относятся к разным типам: с КШ и ФК – к типу FCS; с 1–4-го полей ЭФ – к типу CS. При этом золы с 1–4-го полей ЭФ углей Березовского и Назаровского разрезов не имеют аналогов на этой диаграмме, поскольку в их составе наблюдается максимальное суммарное содержание (CaO + MgO + SO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O + MnO), в первую очередь, за счет CaO. В золах с высоким содержанием CaO могут образовываться фазы, аналогичные фазам портландцементного (ПЦ) клинкера. Вяжущие свойства ПЦ обусловлены содержанием и свойствами активных клинкерных фаз: Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (42–65 %), Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (10–50 %), алюминатов (в основном Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – 2–15 %) и алюмоферрита кальция Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (10–25 %) [25, 26]. Исходя из химического состава клинкера, фазообразование, определяющее его свойства, про-

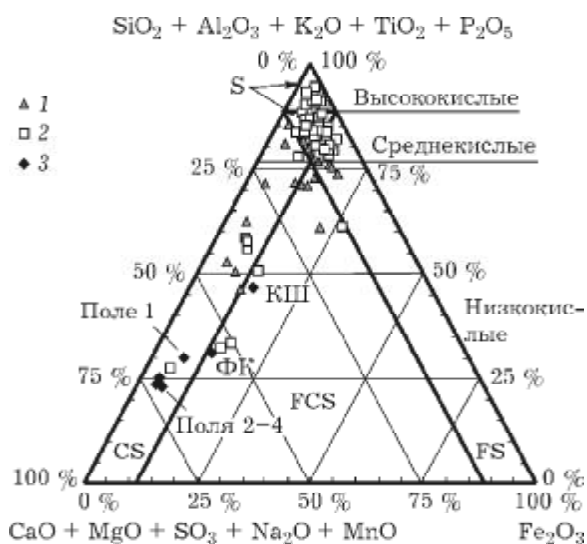


Рис. 2. Классификация летучих зол по химическому составу [9] на четыре типа (S – алюмокремнистые; FS – железозалюмокремнистые; CS – кальцийалюмокремнистые; FCS – железокальцийалюмокремнистые): 1 – золы ТЭС Евросоюза [9]; 2 – золы ТЭС России [13, 23, 24]; 3 – промпродукты БГРЭС-1.

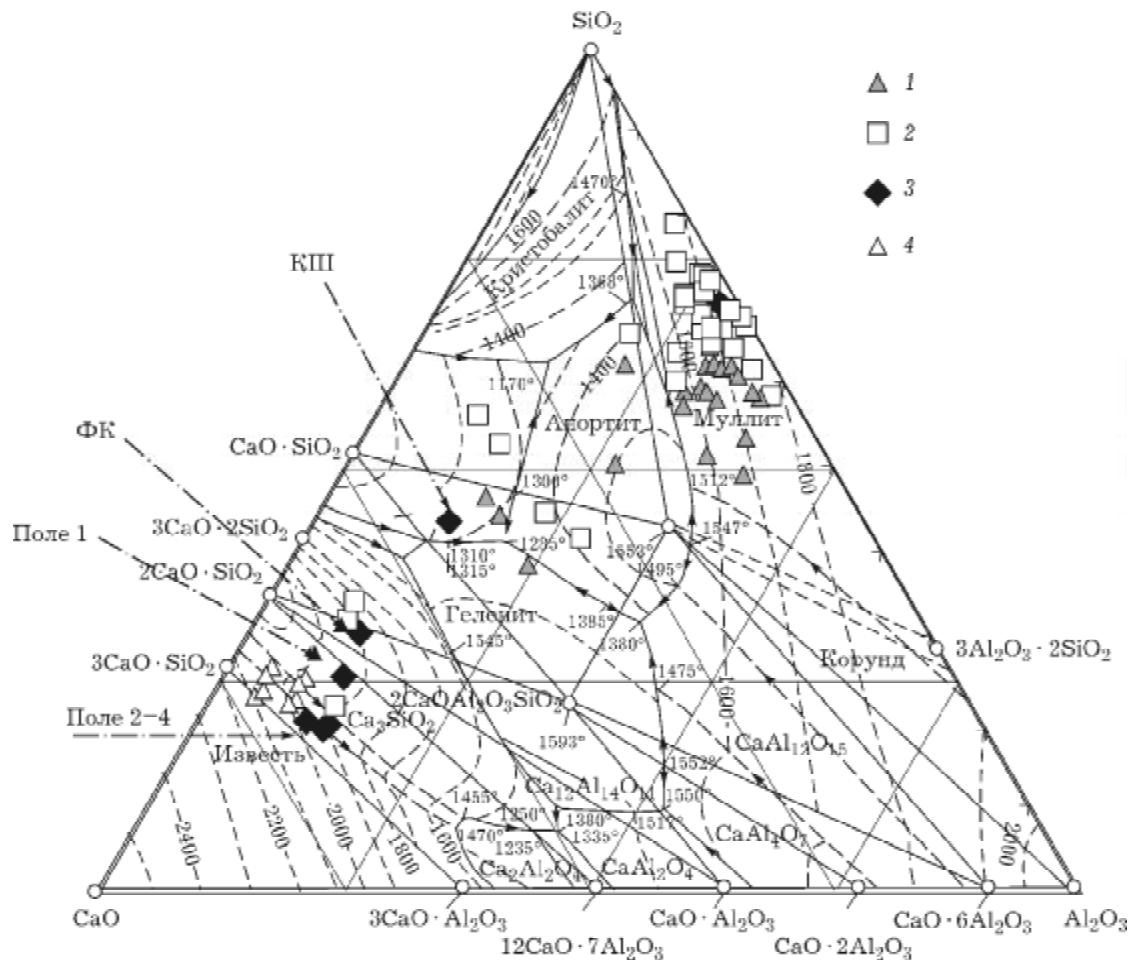


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [27] с нанесенными составами: 1 – золы ТЭС Евросоюза [9], 2 – золы ТЭС России [13, 23, 24], 3 – промпродукты БГРЭС-1, 4 – портландцементный клинкер [26].

исходит преимущественно в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержание компонентов которой в клинкере превышает 85 %. К таким системам относится и большинство ЛЗ.

Для понимания фазообразования при равновесной кристаллизации на фазовую диаграмму  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [27] нанесены точки составов разных зол и зольных промпродуктов (рис. 3). Видно, что фазообразование в золах сильно различается, главным образом, за счет отличий в химическом составе. Как следует из данных рис. 3, наиболее близки к портландцементному клинкеру продукты со 2–4-го полей ЭФ. Следовательно, при фазообразовании в них будут образовываться гидравлически активные клинкерные фазы –  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . Разработка технологии, включающей направленное фазооб-

разование, позволит использовать эти продукты во всем объеме (120 тыс. т/год) для получения клинкера или композиционных ПЦ.

Аналогичный набор фаз будет образовываться и в случае золы с 1-го поля ЭФ, однако здесь будет преобладать  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Количество такой золы на БГРЭС-1 составляет около 150 тыс. т/год, что в совокупности с продуктами 2–4-го полей ЭФ позволит сократить ежегодное поступление золы для складирования в золоотвал на 90 %. В золе с ФК из активных фаз возможно только образование  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , а в случае золы КШ его образование исключено. Следовательно, для использования высококальциевых ЛЗ в получении вяжущих материалов необходимо осуществлять селективный отбор сухой золы в разных точках установки золоулавливания на

ТЭС, что позволяет гарантировать качество промпродуктов и целенаправленное фазообразование, включая соотношение гидравлически активных фаз.

На образование фаз в изученных золах влияет наличие  $SO_3$ , приводя к связыванию части кальция в сульфат и сульфалоюминат. Согласно ГОСТ 31108–2003 [25], содержание  $SO_3$  в строительных цементах не должно превышать 4 %. В то же время для зол с высоким содержанием соединений кальция и  $SO_3$  показана перспективность получения на их основе белитоалюминатно-сульфатных цементов при температуре спекания ниже (1100–1350 °С), чем температура получения клинкера (1450–1500 °С) [28, 29]. В их составе силикаты кальция представлены белитом  $Ca_2SiO_4$ , а содержание  $CaSO_4$  составляет от 0.1 до 17 %. Полученные цементы отличаются повышенной устойчивостью в агрессивных средах. При высоком содержании в них  $Ca_3SiO_5$  (более 57 %) они могут быть использованы в получении безусадочных и расширяющихся цементов.

Одним из требований к ЛЗ является также величина п.п.п, которая, согласно ГОСТ 31108–2003 [25], отражает содержание недожога и должна составлять менее 5 %. Авторами работ [30, 31] показано, что дегидратация и/или разложение таких минералов, как портландит, кальцит, ангидрид и доломит, могут внести ощутимую погрешность (5–500 %) в определение содержания несгоревшего углерода. Ими предложен термогравиметрический метод, который позволяет определить вклад углерода и потерю массы за счет реакций дегидратации и декарбонизации. Исследования методами термического анализа [32] показали, что содержание углерода составило 7.25 и 7.36 % в золах КШ и ФК соответственно, в то время как в золах с 1–4-го полей ЭФ основной вклад в величину п.п.п. вносят разные формы связанной воды: потеря массы от 3 до 7 % при температуре от 80 до 440 °С, обусловленная хранением золы во влажной атмосфере, – и разложение карбоната кальция (потеря массы от 2.5 до 5 % при температурах от 500 до 720 °С), а содержание углеродных частиц не превышает 1 %.

Таким образом, для зол 1–4-го полей ЭФ показана возможность осуществления фазо-

образования с получением клинкерных фаз при температурах ниже температур получения ПЦ клинкера. Благодаря отличиям в составе этих зол, их можно использовать в качестве компонентов цементов со специальными свойствами. Например, в быстротвердеющем ПЦ должны преобладать трехкальциевый силикат и алюминат; в сульфатостойком цементе, напротив, доля этих соединений должна быть меньше по сравнению с долей двухкальциевого силиката и стекловидной фазы; в тампонажном цементе должно содержаться больше трехкальциевого силиката и алюмоферритов кальция, а безусадочные и расширяющиеся цементы должны характеризоваться повышенным содержанием сульфата и сульфалоюмината кальция [26, 33, 34].

Известно, что дисперсность цементов определяет их активность в процессах гидратации и образования тонкодисперсной гидросиликатной матрицы, от свойств которой зависит прочность цементного камня [35]. В частности, фракция 0–5 мкм оказывает решающее влияние в первые часы твердения, фракция частиц с размером 5–10 мкм влияет на прочность изделий на 3–7-е сутки, а фракция 10–20 мкм определяет прочность на 28-е сутки. Варьирование размерами частиц позволяет получать разные марки цементов.

Исследование гранулометрического состава выявило существенные отличия в дисперсности зол КШ и ФК и ЛЗ, отобранных с 1–4-го полей ЭФ. Так, содержание фракции <0.063 мм составляет менее 26 % в случае КШ, менее 46 % – для ФК и более 95 % – для зол с 1–4-го полей ЭФ [32]. При переходе от 1-го к 4-му полю ЭФ дисперсность зол увеличивается, о чем свидетельствуют данные, полученные на лазерном анализаторе частиц (рис. 4). Видно, что максимум распределения соответствует 20–30 мкм для продукта 1-го поля ЭФ, смещается до 5–6 мкм в продуктах 2-го и 3-го полей и до 3–4 мкм – для 4-го поля ЭФ. В этом же ряду возрастает вклад частиц субмикронного размера. Из этих данных следует, что дисперсность зол ЭФ сопоставима с таковой для ПЦ, а селективный отбор позволяет получать продукты заданной дисперсности, что перспективно при создании цементов разных марок, включая быстротвердеющие и высокопрочные.

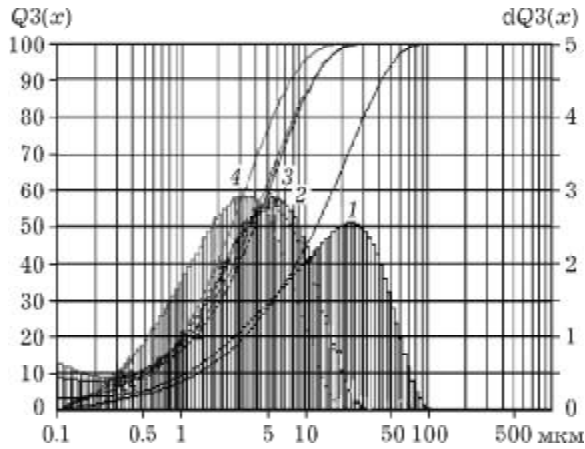


Рис. 4. Кумулятивное и дифференциальное распределение частиц по размеру в промпродуктах БГРЭС-1 с 1-4-го полей электрофильтров (кривые 1-4 соответственно).

Для зол 1-го, 3-го и 4-го полей ЭФ, согласно ГОСТ 25094-94 [36], проведено тестирование гидравлической активности по времени схватывания смеси «зола : СаО : гипс = 28 : 7 : 1» с добавлением воды до плотности нормального теста. Время начала схватывания смесей с золами сопоставимо с таковым для цемента марки М400 (табл. 2), а период схватывания оказался существенно короче и уменьшался от 1.35 до 0.39 ч для зол от 1-го к 4-му полю. Основным фактором в данном случае, по-видимому, является увеличение дисперсности зол от 1-го к 4-му полю.

Таким образом, данные по химическому составу, дисперсности, гидравлической активности зол селективного отбора и сравнительного анализа их состава и состава ПЦ клинкера позволяют сделать вывод о том, что золы с 1-4-го полей ЭФ могут быть полностью использованы в получении цементов. Их суммарный выход достигает примерно 270 тыс. т/год, что составляет, например,

ТАБЛИЦА 2

Гидравлическая активность смеси добавка : Са(ОН)<sub>2</sub> : гипс по ГОСТ 25094-94 [36] (масса добавки 50 г, масса Са(ОН)<sub>2</sub> и гипса 125 и 1.78 г соответственно)

Добавка	Время начала схватывания, ч	Период схватывания, ч
Цемент марки 400	0.62	3.66
Промпродукты:		
1-е поле ЭФ	0.50	1.58
3-е поле ЭФ	0.68	0.90
4-е поле ЭФ	0.61	0.65

более 35 % мощности Красноярского цементного завода. Кроме того, это позволит снизить поступление ЛЗ в золоотвал на 90 %. Селективный отбор зольных продуктов позволяет стабилизировать их состав, дисперсность, свойства и создать эффективные технологии получения на их основе ПЦ, включая цементы со специальными свойствами.

#### Магнитные микросферы

Как следует из данных табл. 3, из высококальциевых зольных промпродуктов получены ММ с массовой долей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85.2-92.52% и повышенной по сравнению с известными микросферами [14, 23, 37-41] массовой долей СаО (4.9-8.8 %). В то же время содержание SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в них существенно ниже. При близком химическом составе отличия в свойствах микросфер определяются фазово-минеральным составом и текстурно-структурными характеристиками материала микросфер. Основная фаза всех фракций ММ – шпинельная фаза на основе магнетита, массовая доля которой составляет 38.2-65.8 % (см. табл. 3). В отличие от данных

ТАБЛИЦА 3

Химический и фазовый составы шести фракций магнитных микросфер, мас. % (п.п.п. = 0)

Фракция, мм	Химический состав									Фазовый состав			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СаО	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Шпинель	Гематит	Кварц	Стеклофаза
0.4-0.2	4.00	1.90	85.20	8.69	1.00	0.25	0.07	0.18	0.25	64.7	10.1	1.3	23.8
0.2-0.16	2.48	1.20	88.42	7.43	0.81	0.20	0.05	0.19	0.21	63.6	18.7	1.3	16.4
0.16-0.1	1.26	0.83	92.52	4.90	1.30	0.11	0.04	0.17	0.27	65.8	24.6	0.7	9.0
0.1-0.063	1.30	0.92	90.47	6.60	0.90	0.20	0.06	0.18	0.28	54.8	22.6	0.5	22.1
0.063-0.05	1.35	1.02	89.25	6.70	0.81	0.24	0.10	0.12	0.28	44.6	35.6	0.5	19.3
<0.05	0.64	0.92	89.12	8.81	0.60	0.10	0.05	0.16	0.25	38.2	37.5	0.4	23.8

работ [13, 14, 38, 40, 41], для изученных образцов характерно высокое содержание гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которое увеличивается с 10.1 до 37.5 мас. % с уменьшением размера фракции и снижением количества фазы феррошпинели. Следует отметить, что в микросферах также высока массовая доля аморфной фазы (9–23.8 %), при этом она содержит больше железа и кальция по сравнению со стеклофазой микросфер, описанных в работах [39, 42].

Параметр элементарной ячейки феррошпинельной фазы для изученных ММ (8.395–8.3994 Å) равен или превышает таковой для магнетита (8.396 Å). Для них характерно низкое (<1 мас. %) содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и высокое (11–34 мас. %) – гематита, что может приводить к формированию незамещенного магнетита и образованию дефектной структуры с кислородными вакансиями.

Формирование микросферических глобул происходит на высокотемпературной стадии за счет полного или частичного плавления материала микросфер, а структурно-текстур-

ные особенности зависят, главным образом, от процессов фазообразования внутри глобулы. Следует отметить, что в силу градиента температуры и особенностей явлений, протекающих на границе фаз, поверхностные структуры могут отличаться от объемных, что в большей мере проявляется для крупных фракций микросфер.

В отличие от известных данных по описанию текстур единичных глобул, изучение ряда узких фракций микросфер с максимальным содержанием железа (83–92 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) позволило установить некоторые тенденции изменения их морфологических особенностей, наблюдаемых по мере уменьшения диаметра глобул. По типу глобул показано, что в случае крупных фракций (>0.1 мм) наиболее характерными являются плеросферы – глобулы с внешней оболочкой разной толщины и структуры и внутренней полостью, заполненной сферами, кристаллитами и углеродными частицами меньшего размера. Образование плеросфер происходит в условиях значитель-

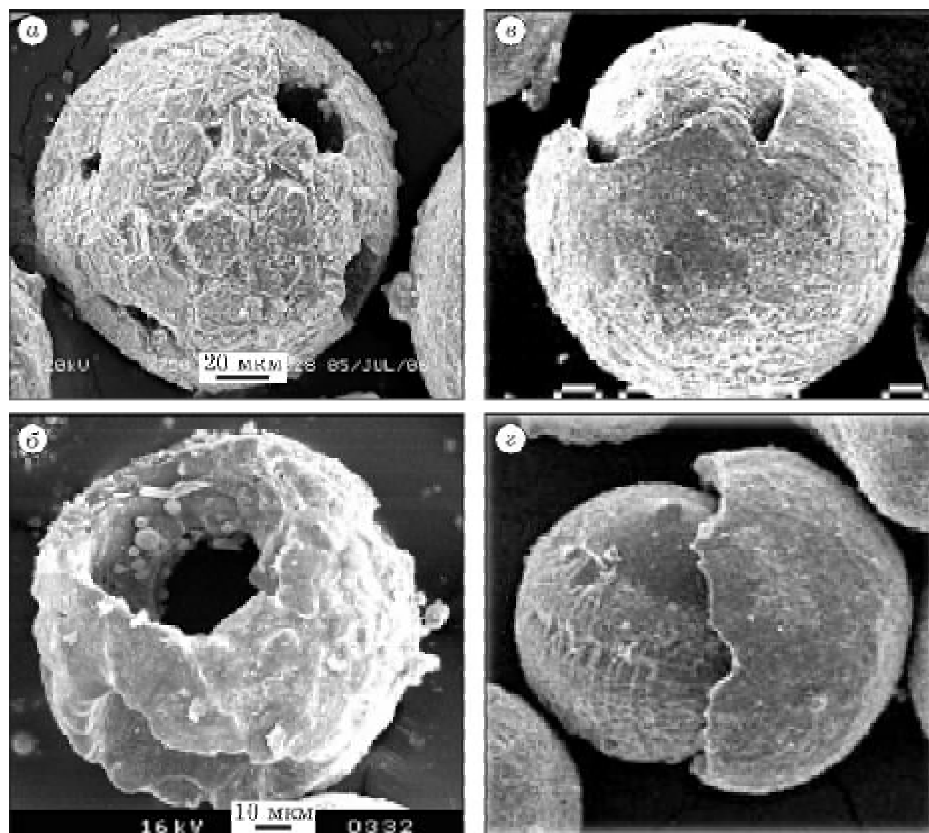


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки плеросфер (а, б) и концентрических глобул (в, г).



ного градиента температуры, когда внешний слой успевает расплавиться, а внутри капсулируются отдельные частицы либо агрегаты спеченных частиц [43]. Толщина оболочки плеросфер может составлять от  $0.03d_m$  до  $0.75d_m$  ( $d_m$  – диаметр микросферы). Плеросферы, имеющие тонкую оболочку с разной текстурой (рис. 5, а), характерны для самых крупных фракций микросфер (0.4–0.2 и 0.2–0.16 мм). С уменьшением размера фракции вклад тонкостенных разновидностей снижается, возрастает количество плеросфер с толстой плотной или пористой оболочкой (см. рис. 5, б) и глобул, имеющих небольшую полость в центре или в других участках микросферы. При исследовании единичных плеросфер в работе [39] показано, что ММ могут быть капсулированы в оболочке алюмосиликатного состава (содержание  $Fe_2O_3 < 5.46\%$ ). В то же время в работе [38] показано, что оболочки магнитных плеросфер состоят из кристаллов феррошпинели, плотно и однородно распределенных в основном стекле Ca–Fe или Ca–Fe–Al.

В отличие от известных данных, в изученных микросферах впервые идентифицирован тип глобул с концентрическими обо-

лочками (см. рис. 5, в, г). Они наблюдаются во всех фракциях, при этом толщина оболочки увеличивается по мере уменьшения диаметра микросфер. Их текстурные особенности аналогичны массивным микросферам, а также плеросферам и могут различаться для разных оболочек одной глобулы.

Среди массивных глобул крупных фракций наибольший вклад вносят глобулы со смешанной и, в особенности, с неоднородной текстурой, что характерно для ММ энергетических зол [38–40, 44–46]. Они различаются по форме и величине кристаллических индивидов и по количеству и расположению их в пространстве микросферы.

С уменьшением размера микросфер возрастает вклад глобул с разными формами достаточно однородных микроструктур (рис. 6). В частности, наблюдается блочная форма, образованная, по мнению авторов работы [38], кристаллитами, рост которых осуществлялся по грани {100} для кубических кристаллов магнетита (феррошпинели) (см. рис. 6, а) или по грани {111} для октаэдрических кристаллов (см. рис. 6, б). Размер их достигает 10–20 мкм, при этом они имеют максимальный контакт друг с другом.

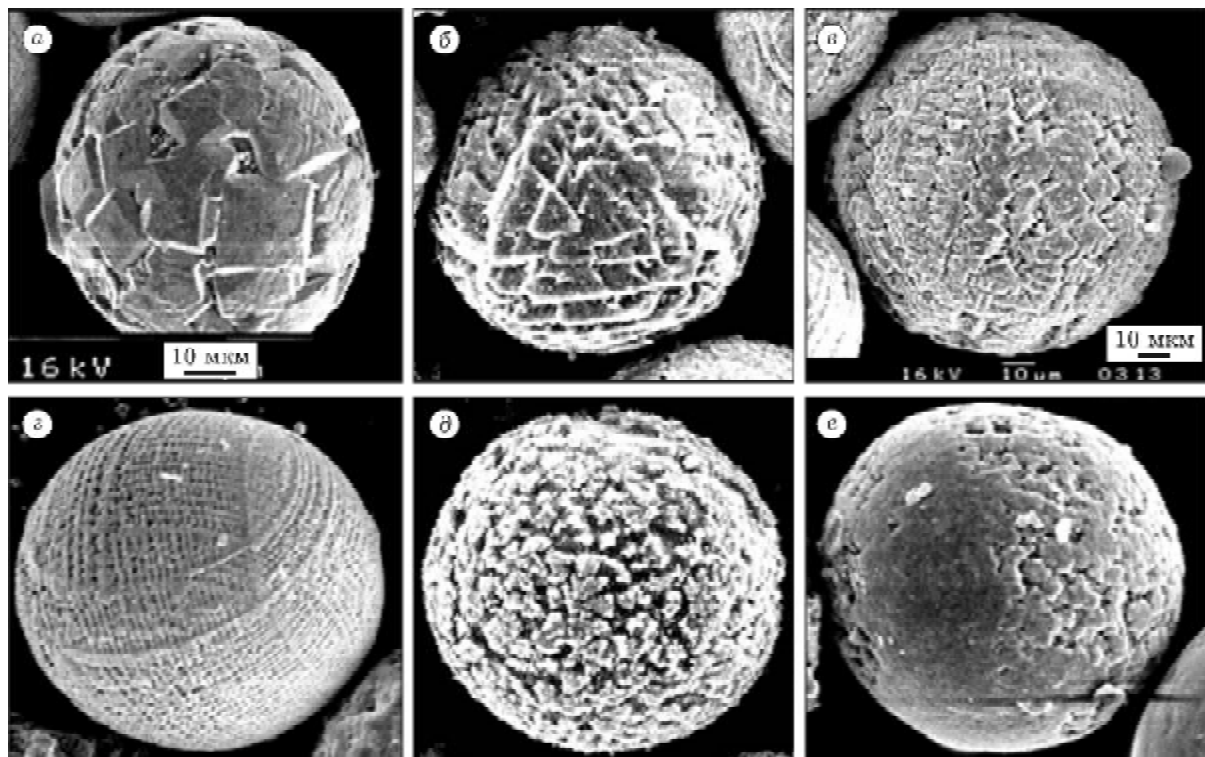


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки массивных глобул с разной микроструктурой поверхности: а, б – блочные; в, г – скелетно-дендритные; д – зернистые; е – смешанно-неоднородные.

При преобладании скорости роста кристаллических индивидов в одном из направлений происходит образование кристаллитов, ориентированных в пространстве в виде скелетных, дендритных и скелетно-дендритных форм (см. рис. 6, в, г). Исследование микросфер фракции 0.063–0.05 мм в виде полированных срезов методом РЭМ (рис. 7, вверху – блочные, внизу – скелетно-дендритные) показало, что эти текстуры простираются на весь объем глобулы, что было показано также на единичных глобулах в работах [38, 40, 42, 44].

Точечная кристаллизация с образованием изолированных друг от друга зерен приводит к образованию зернистой текстуры, кристаллические индивиды в которой могут сильно различаться по форме и размеру, как для разных глобул, так и в пределах одной глобулы. В изученных микросферах наблюдаются достаточно однородные зернистые текстуры (см. рис. 6, д) с размером зерен от субмикронных до примерно 10 мкм, что соответствует данным работ [39, 44, 46]. Наибо-

лее распространены глобулы со смешанно-неоднородной текстурой (см. рис. 6, е).

Таким образом, изучение форм кристаллических индивидов и текстуры ММ позволяет сделать вывод об их широком разнообразии, характерном для энергетических зол от пылевидного сжигания угля. В отличие от известных данных по описанию текстур единичных глобул, изучение ряда узких фракций ММ с максимальным содержанием железа (83–92 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) позволило установить некоторые тенденции изменения их морфологических особенностей, наблюдаемых по мере уменьшения диаметра микросферических глобул. В частности, для крупных фракций микросфер наиболее характерны глобулы со смешанной и неоднородной структурой. С уменьшением диаметра появляются микросферы с более упорядоченной и однородной текстурой – блочной, скелетной, дендритной, крупно- и мелкозернистой.

Высокожелезистые ММ с максимальным содержанием железосодержащих фаз наиболее перспективны в качестве катализаторов или высокотемпературного носителя катализаторов в процессах окислительной димеризации метана [47], окисления углеводородов [48], в термоллизе тяжелой нефти и мазута [49], для разложения жидких радиоактивных отходов на основе трибутилфосфата с иммобилизацией радионуклидов в составе железосодержащей керамики [50]. Одним из путей совершенствования их свойств может быть тонкое разделение по морфологическим типам, а необходимой предпосылкой для этого является изучение особенностей морфологии и микроструктуры магнитных микросферических глобул.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены высококальциевые летучие золы бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна, селективно отобранные из разных точек установки золоулавливания на БГРЭС-1 (конвективная шахта, форкамера и каждое из четырех полей электрофильтров). Показаны существенные различия этих продуктов по химическому составу, дисперсности, вяжущим свойствам. В системе химической классификации летучих зол определе-

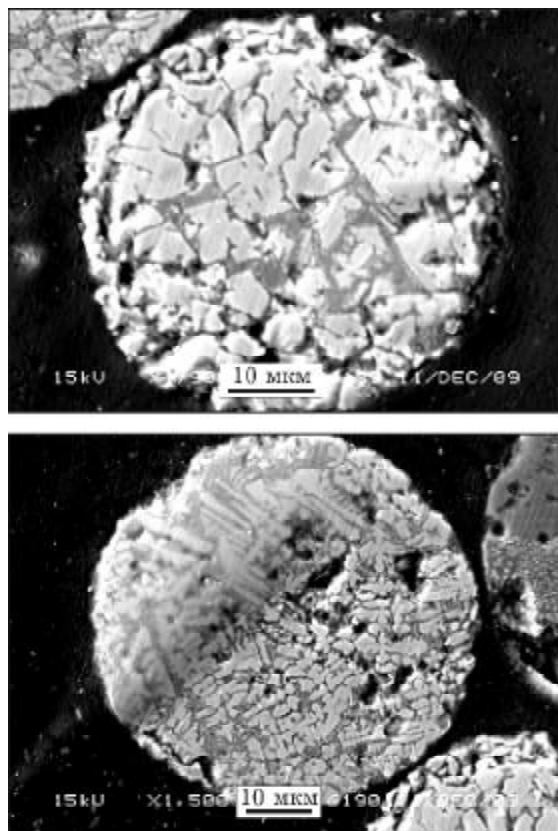


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки полированно-го среза магнитных микросфер фракции 0.063–0.05 мкм.

ны их типы и установлено, что золы березовского, назаровского углей с 1–4-го полей ЭФ отличаются от всех известных зол максимальным высоким содержанием кальция.

Анализ фазовой диаграммы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  показал, что только из продуктов с 1–4-го полей ЭФ могут образоваться гидравлически активные фазы, аналогичные основным фазам портландцементного клинкера. Селективный отбор зольных продуктов позволяет стабилизировать их состав, дисперсность, свойства и создать эффективные технологии получения на их основе ПЦ, включая цементы со специальными свойствами.

2. В работе изучены состав и морфология шести фракций ММ высокой чистоты, выделенных из зол КШ и 1-го поля ЭФ. Показано, что, в отличие от известных микросфер, для них характерно максимальное содержание железа (85.2–92.52 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и кальция. Фазовый состав, наряду с основной феррошпинельной фазой (38.2–65.8 мас. %), характеризуется высоким содержанием гематита (10.1–37.5 мас. %) и стекловидной фазы (9–23.8 мас. %). Изучены морфология глобул, включая вклад разного типа глобул, и структурно-текстурные особенности материала микросфер. Показано, что в случае крупных фракций (>0.1 мм) наиболее характерными являются плеросферы с оболочками разной толщины и преобладанием тонкостенных разновидностей. Впервые идентифицирован тип глобул с концентрическими оболочками. С уменьшением размера фракций (<0.1 мм) утолщается оболочка плеросфер и концентрических глобул, преобладают массивные глобулы с разной микроструктурой – блочной, дендритной, скелетно-дендритной, мелко- и крупнозернистой.

Работа выполнена при частичной поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 77 и гранта П2430 в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Европейская ассоциация продуктов сжигания угля. URL: <http://www.ecoba.com> (дата обращения 12.01.2010)
- 2 Американская ассоциация угольной золы. URL: <http://www.acaa-usa.org> (дата обращения 12.01.10)
- 3 Cao Ch., Sun W., Qin H. // *Cement and Concrete Res.* 2000. Vol. 30. P. 71–75.
- 4 Concretes containing Class C fly ash that are stable in sulphate environment: пат. 5573588 US; опубл. 1996.
- 5 Process for producing a blended cement having enhanced cementitious properties capable of combination with class C fly ash: пат. 2002129743 US; опубл. 2002.
- 6 Lee S. H., Kim K. D., Sakai E. and Daimon M. // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2003. Vol. 111. P. 0011–0015.
- 7 Крюгер Р. А. Создание индустрии устойчивого потребления угольной золы в Южной Африке / Пер. с англ. Информационно-аналитический центр “Экология энергетики”. URL : <http://www.ecopower.ru> (дата обращения 26.01.10)
- 8 Левандовский В., Фюерборн Х.-Й. Установки по переработке летучей золы в Европе. Информационно-аналитический центр “Экология энергетики”. URL: <http://www.ecopower.ru> (дата обращения 26.01.2010).
- 9 Vassilev S. V., Vassileva C. G. // *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 1490–1512.
- 10 Atis C. D., Kilic A. K., Sevim U. K. // *Cement Concrete Res.* 2004. Vol. 34. P. 99–102.
- 11 Hulett L. D. and Weinberger A. J. // *Env. Sci. Technol.* 1980. Vol. 14. P. 965.
- 12 Enders M. // *Cement Concrete Res.* 1995. Vol. 25. P. 1369.
- 13 Аншиц А. Г., Низов В. А., Кондратенко Е. В., Фоменко Е. Н., Аншиц Н. Н., Ковалев А. М., Баюков О. А., Шаронова О. М., Саланов А. Н. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 1. С. 105–118.
- 14 Шаронова О. М., Аншиц Н. Н., Оружейников А. И., Акимочкина Г. В., Саланов А. Н., Низовский А. И., Семенова О. Н., Аншиц А. Г. // *Химия уст. разв.* 2003. Т. 11, № 6. С. 673.
- 15 Вдовченко В. С., Мартынова М. И., Новицкий Н. В., Юшина Г. Д. Энергетическое топливо СССР: спр. М.: Энергоатомиздат, 1991. 184 с.
- 16 ГОСТ 23148–98. Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб. М., 1998. 7 с.
- 17 ГОСТ 26565–85. Огнеупоры неформованные. Методы отбора и подготовки проб. М., 1985. 13 с.
- 18 ГОСТ 18318–94. Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием. Минск, 1994. 7 с.
- 19 ГОСТ 5382–91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. М., 1991. 94 с.
- 20 Yakimov I. S. // *J. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1989. A282.
- 21 Rietveld M. // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2. P. 65–71.
- 22 Solovoyov L. A. // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37. P. 743–749.
- 23 Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглюз А. Л., Парада С. П. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
- 24 Пантелеев В. Г., Ларина Э. А., Мелентьев В. А., Сергеева Т. Е., Мокрушин А. Р. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: спр. пособие. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 288 с.
- 25 ГОСТ 31108–2003. Цементы общестроительные. Технические условия. М., 2004. 20 с.
- 26 Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
- 27 Шелудяков Л. Н., Косьянов Э. А., Марконренков Ю. А. Комплексная переработка силикатных отходов. Алма-Ата: Наука. 1985. 172 с.
- 28 Овчаренко Г. И. Золы углей КАТЭКа в строительных материалах. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1992. 216 с.

- 29 Guerrero A., Goni S., Macias A. and Luxan M. P. // *J. Mater. Res.* 1999. Vol. 14. P. 2680–2687.
- 30 Brown R. C., Dykstra J. // *Fuel*. 1995. Vol. 74. P. 570–574.
- 31 Fan M., Brown R. C. // *Energy & Fuels*. 2001. Vol. 15. P. 1414–1417.
- 32 Sharonova O. M., Solovyov L. A., Oreshkina N. A., Yumashev V. V., Anshits A. G. // *Fuel Proc. Technol.* (in press)
- 33 ГОСТ 22266–94. Цементы сульфатостойкие. Технические условия. М., 1994. 14 с.
- 34 Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1980. 472 с.
- 35 Middendorf B., Singh N. B. // *Cement Int.* 2006. Vol. 4. P. 80–86.
- 36 ГОСТ 25094–94. Активные минеральные добавки для цементов. Методы испытаний. М., 1996. 12 с.
- 37 Vassilev S. V., Menemdez R., Borrego A. G., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M. R., // *Fuel*. 2004. Vol. 83. P. 1563–1583.
- 38 Sokol E. V., Kalugin V. M., Nigmatulina E. N., Volkova N. I., Frenkel A. E., Maksimova N. V. // *Fuel*. 2002. Vol. 81. P. 867–876.
- 39 Kukier U., Ishak C. F., Sumner M. E., Miller W. P. // *Environ. Pollution*. 2003. Vol. 123. P. 255–266.
- 40 Hower J., Rathbone R., Robertson J., Peterson G., Trimble A. // *Fuel*. 1999. Vol. 78. P. 197–203.
- 41 Bayukov O. A., Anshits N. N., Balaev A. D., Sharonova O. M., Rabchevskii E. V., Petrov M. I., Anshits A. G. // *Inorgan. Mater.* 2005. Vol. 41, No. 1. P. 50–59.
- 42 Dai S., Zhao L., Peng S., Chou Ch-L., Wang X., Zhan Yg., Li D., Sun Y. // *Int. J. Coal Geol.* 2009. doi:10.1016/j.coal.2009.03.005.
- 43 Fisher G. L., Chang D. P. Y., Brumer M. // *Science*. 1976. Vol. 192. P. 553–555.
- 44 Kutchko B. G., Kim A. // *Fuel*. 2006. Vol. 85. P. 2537–2544.
- 45 Gomes S., Francois M., Abdelmoula M., Refait Ph., Pelissier C., Evrard O. // *Cement Concrete Res.* 1999. Vol. 29. P. 1705–1711.
- 46 Vassilev S. V. // *Fuel*. 1992. Vol. 71. P. 625–633.
- 47 Anshits A. G., Voskresenskaya E. N., Kondratenko E. V., Fomenko E. V., Sokol E. V. // *Catal. Today*. 1998. Vol. 42. P. 197–203.
- 48 Anshits A. G., Kondratenko E. V., Fomenko E. V., Kovalev A. M., Anshits N. N., Bajukov O. A., Sokol E. V., Salanov A. N. // *Catal. Today*. 2001. Vol. 64. № 1–2. P. 59–67.
- 49 Способ увеличения выхода дистиллятных фракций из тяжелых нефтей: пат. 2375410. RU; опубл. 2009.
- 50 Шаронова О. М., Акимочкина Г. В., Рабчевский Е. В., Крючек Д. М., Аншиц А. Г. // Матер. VII Междунар. конф. “Безопасность ядерных технологий. Обращение с РАО”. С.-Петербург, 2004. С. 467–474.