УДК 631.365

ВОЛОКИТИН ГЕННАДИЙ ГЕОРГИЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор, vgg-tomsk@mail.ru ШЕХОВЦОВ ВАЛЕНТИН ВАЛЕРЬЕВИЧ, аспирант, shehovcov2010@yandex.ru СКРИПНИКОВА НЕЛЛИ КАРПОВНА, докт. техн. наук, профессор, nks2003@mail.ru ВОЛОКИТИН ОЛЕГ ГЕННАДЬЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент, volokitin_oleg@mail.ru Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, ВОЛЛАНД СВЕТЛАНА, докт. наук, s_n_sokolova@mail.ru Технический университет Дармитадта, 64287, г. Дармитадт, ул. Петерсена, 12

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по получению силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы при получении зольных микросфер. На основании полученных данных установлены физикохимические процессы получения силикатных расплавов из золошлаковых отходов. Рассчитаны кривые плавкости золошлаковых отходов для модельной системы и для системы с учетом фактического химического состава сырья. Установлено, что получение расплава в условиях низкотемпературной плазмы со скоростью нагрева сырьевых материалов более 1000 °C в секунду характеризуется одновременным плавлением всех фаз, в отличие от процессов, протекающих при обычных скоростях нагрева 0,5–1 °C в секунду.

Ключевые слова: золошлаковые отходы; силикатный расплав; низкотемпературная плазма; микросферы.

GENNADY G. VOLOKITIN, DSc, Professor, vgg-tomsk@mail.ru VALENTIN V. SHEKHOVTSOV, Research Assistant, shehovcov2010@yandex.ru NELLI K. SKRIPNIKOVA, DSc, Professor, nks2003@mail.ru OLEG G. VOLOKITIN, PhD, A/Professor, volokitin_oleg@mail.ru Tomsk State University of Architecture and Building, 26 Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, SVETLANA VOLLAND, DSc, s_n_sokolova@mail.ru Technische Universitaet Darmstadt, 12, Petersen Str., 64287, Darmstadt, Germany

© Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Волланд С., 2016

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OF SPHERICAL PARTICLE PRODUCTION USING LOW-TEMPERATURE PLASMA

The paper presents the theoretical and experimental results on silicate melts produced by the low-temperature plasma used for the spherical particle production. The experiments allow detecting physic-chemical processes observed during the production of silicate melts from the bottom ash waste. The melting curves are obtained for the bottom ash waste model system and that one based on its actual chemical composition. It is shown that the silicate melt is obtained due to the low-temperature plasma with heating rate of over 1000 °C per second and characterized by the concurrent melting of all phases, in contrast to the processes occurring at conventional heating rates of 0,5-1 °C per second.

Keywords: fly ash; silicate melt; low-temperature plasma; microspheres.

Уровень переработки твердых отходов на тепловых электростанциях на сегодняшний день крайне низкий, что приводит к значительному накоплению золошлаковых отходов в золоотвалах. Главным аспектом утилизации золошлаковых отходов является высокая температура плавления (1600–1700 °C), зависящая напрямую от крайне неоднородного химического состава. Одним из наиболее важных компонентов в золоотвалах являются микросферы, которые образуются при сжигании каменных углей в печах. Микросфера представляет собой мелкодисперсный порошок фракцией 5–500 мкм с химическим составом SiO₂ (51–70 %), Al₂O₃ (18–40 %), относящийся к группе алюмосиликатных материалов. Выделяют несколько групп полых микросфер, отличающихся способом получения и количеством входящих в состав компонентов. Например, полимерные, алюмосиликатные (керамические, зольные), стеклянные, силикатные и углеродные [1]. Уникальные свойства микросфер на основе золы определяют целесообразность использования их в качестве основы для получения легких теплоизоляционных и других строительных материалов [2, 3].

Полые алюмосиликатные микросферы наиболее часто используются в практике нефтяной и газовой промышленности для тампонирования скважин [4]. Известно, что добавка в состав тампонажных растворов полых микросфер способствует снижению их плотности при относительно невысокой водопотребности, а формируемый тампонажный камень с включением микросфер имеет низкую теплопроводность, повышенную прочность и трещиностойкость. Таким образом, ввод полых микросфер позволяет получить тампонажный раствор и цементный камень, пригодные для крепления скважин в криолитозоне.

Объектом исследования в работе являлись золошлаковые отходы ТЭЦ г. Северска (Томская область), полученные после сжигания каменного угля. Исходный (усредненный) химический состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание оксидов, масс. %		
SiO ₂	51,16	$M_{ m K}$ – модуль кислотности,
Al ₂ O ₃	35,07	$M_{\rm K} = \frac{\rm SiO_2 + Al_2O_3}{\rm C_2O_2 + M_2O_3}$
Fe ₂ O ₃	3,62	CaO + MgO
CaO	8,33	

Усреднённый химический состав золошлаковых отходов

Содержание оксидов, масс. %		
MgO	0,91	
R ₂ O	0,23	$M_{\rm B}$ – модуль вязкости, SiO +2. Al O
$\Delta m_{ m np}$	0,68	$M_{\rm B} = \frac{{\rm BiO}_2 + 2 \cdot {\rm M}_2 {\rm O}_3}{2 \cdot {\rm Fe}_2 {\rm O}_2 + {\rm CaO} + {\rm MgO} + 2 \cdot {\rm K}_2 {\rm O} + 2 \cdot {\rm Na}_2 {\rm O}}$
$M_{ m K}$	9,33	
$M_{ m B}$	5,23	

Окончание табл. 1

Модуль кислотности ($M_{\rm K}$) используется для предварительной оценки химического состава шихты. Однако для обеспечения нормальной работы плавильных агрегатов наряду с $M_{\rm K}$ следует учитывать и вязкостные свойства расплава, которые характеризуются модулем вязкости $M_{\rm B}$. С ростом модуля вязкости снижается производительность традиционных плавильных агрегатов либо существенно повышаются температура плавления и энергозатраты. Значение $M_{\rm K}$ и $M_{\rm B}$ золы выше, чем у сырья, традиционно используемого для получения силикатного расплава. Это говорит, с одной стороны, о повышении эксплуатационных характеристик, полученных из расплава продуктов, а с другой – о необходимости в использовании энергии плазмы для получения однородного по температуре и вязкости силикатного расплава [5].

Технология получения алюмосиликатных микросфер состоит из нескольких этапов. Предварительно исследуемое сырье подвергалось плавлению с использованием плазменной установки [6] с целью удаления примесей из состава и получения на его основе алюмосиликатного стекла. Выбор конструкции реактора определялся с учетом вязкости силикатного расплава. При значениях вязкости силикатного расплава более 10⁵ Па-с необходимо использовать плазмохимический реактор с замкнутым объемом.

Для установления физико-химических процессов плавления исследуемой шихты в работе проведены анализ и сравнение кривой плавкости, рассчитанной с учетом реального химического состава исследуемой золы и кривой плавкости, построенной посредством перерасчета на трехкомпонентную систему. Ниже приведены результаты расчетов изменения количества расплава при плавлении золы с учетом ее химического состава (табл. 2).

Таблица 2

Система	Состав, вес. %	Темпера- тура, °С	Количество эвтектическо- го расплава, %	Суммарное ко- личество рас- плава, %
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	$\frac{\text{SiO}_2 - 55}{\text{Al}_2\text{O}_3 - 37}$	1170	33,33	33,33
	CaO – 8			
FeQ SiQ.	$SiO_2 - 38$	1178	4,99	38,32
100-5102	FeO – 62	11/0		

Изменение количества расплава при плавлении золы с учетом плавления эвтектик

Система	Состав, вес. %	Темпера- тура, °С	Количество эвтектическо- го расплава, %	Суммарное ко- личество рас- плава, %
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	$\frac{MgO - 21}{Al_2O_3 - 22}$ SiO ₂ - 47	1355	3,90	42,22
CaO-MgO-SiO ₂	$\frac{\text{SiO}_2 - 43,6}{\text{MgO} - 9,2}$ CaO - 47,2	1400	_	_
CaO-SiO ₂	$\frac{\text{SiO}_2 - 63}{\text{CaO} - 37}$	1436	_	_
CaO Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ (Анортит)		1450	_	52
MgO-SiO ₂	$\frac{\text{SiO}_2 - 65}{\text{MgO} - 35}$	1543	_	_
Образование расплава за счет растворения Al ₂ O ₃ и SiO ₂		1550	_	82
Полное расплавление		1590	—	100

Окончание табл. 2

Анализ процессов образования расплава золы с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав образуется при температуре 1170 °С – 33,33 % (рис. 1). Данные процессы являются неравновесными и отражают плавление материалов традиционными методом в ванных печах при технических скоростях нагрева 0,5–1 °С в секунду. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38 % SiO₂ и 62 % FeO, происходит при температуре 1178 °С с образованием 4,99 % эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO и SiO₂ при температуре 1355 °С, суммарное количество расплава – 42,22 %. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем плавления анортита и растворения оксидов кремния и алюминия, при температуре 1590 °С зола полностью расплавится.

Анализ кривых плавкости (рис. 1) показал, что температура начала образования расплава золы не превышает 1350 °С. При этом одинаковое количество первичного расплава (около 35 %) в реальной системе образуется при 1170 °С, а в модельной – при 1350 °С. Дальнейшее увеличение жидкой фазы образуется аналогично для равновесных и неравновесных процессов. Образование 100%-го расплава золы в модельной системе происходит при температуре 1640 °С, однако с учетом реального химического состава зола полностью расплавится при температуре 1590 °С.

Следующим этапом работы являлась подготовка полученного алюмосиликатного стекла для производства микросфер. Для этого алюмосиликатное стекло подвергалось механической обработке в планетарной шаровой мельнице периодического действия. Внешний вид полученного порошка представлен на рис. 2. Размер частиц находится в пределах 50–100 мкм.



Рис. 1. Кривые плавкости золы:

1 – равновесная зависимость в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂; 2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава



Рис. 2. Внешний вид полученного алюмосиликатного стекла на основе золошлаковых отходов после механической обработки

Для получения алюмосиликатных микросфер был использован плазмотрон линейного действия с узлом кольцевого ввода порошкового материала с газодинамической фокусировкой [7]. Параметры эксперимента: плазмообразующий газ – азот, мощность плазменной струи – 45 кВт, расход порошка – 1,25 г/с. На рис. 3 представлены полученные алюмосиликатные микросферы.

По данным электронной микроскопии полученные по плазменной технологии алюмосиликатные микросферы имеют гладкую внешнюю поверхность, диаметр варьируется от 60 до 90 мкм. Средний коэффициент несферичности по 50 частицам составляет 1,5 (отклонение от сферичности устанавливалось из отношения большего и меньшего диаметров микросфер).



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок поверхности полученных алюмосиликатных микросфер

В результате проведенных исследований установлена возможность получения алюмосиликатного стекла на основе золошлаковых отходов ТЭЦ г. Северска (Томская область) с использованием энергии плазмы. Процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы со скоростью нагрева исследуемого сырья более 1000 °C в секунду характеризуется одновременным плавлением всех фаз, в отличие от процессов, протекающих при обычных скоростях нагрева 0,5–1 °C в секунду. Установлена возможность получения алюмосиликатных микросфер с использованием низкотемпературной плазмы диаметром от 60 до 90 мкм на основе золошлаковых отходов ТЭЦ (г. Северск, Томская область).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИ СПИСОК

- 1. Полые микросферы из зол-уноса многофункциональный наполнитель композиционных материалов / Л.Д. Данилин, В.С. Дорожжин, М.Д. Куваев [и др.] // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 100–105.
- 2. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения / Н.Н. Ефимов, В.И. Паршуков, Е.А. Яценко [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2010. – № 2. – С. 17–21.
- Min'ko, N.I. Use of Alternative Energy Sources in the Technology of Glass and Glass Ceramic Materials / N.I. Min'ko, V.S. Bessmertnyi, P.S. Dyumina // Glass and Ceramics. – 2002. – V. 59. – P. 77–79.
- Специальные тампонажные материалы для низкотемпературных скважин / П.В. Овчинников, В.Г. Кузнецов, А.А. Фролов [и др.]. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 115 с.
- Technology for producing mineral fibers by recycling ash-sludge and oil-shale wastes / G.G. Volokitin, N.K. Skripnikova, O.G. Volokitin, S.Volland // Glass and Ceramics. – 2011. – V. 68. – P. 239–241.
- 6. Пат. 2503628. Российская Федерация, С03 В37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / О.Г. Волокитин, Е.В. Тимонов, Г.Г. Волокитин, А.А. Никифоров, В.К. Чибирков ; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.
- 7. Пат. 2474983. Российская Федерация, Н05 В7/22. Узел кольцевого ввода порошкового материала электродугового плазмотрона / В.И. Кузьмин, А.А. Михальченко, Е.В. Картаев ; опубл. 10.02.2013, Бюл. № 1.

144

REFERENCES

- Danilin L.D. Dorozhzhin V.S., Kuvaev M.D., et al. Polye mikrosfery iz zol-unosa mnogofunktsional'nyi napolnitel' kompozitsionnykh materialov [Fly ash-based microspheres as a multifunctional filler of composite materials]. *Cement and its Applications*. 2012. No. 4. Pp. 100–105. (rus)
- 2. *Efimov N.N., Parshukov V.I., Yatsenko E.A., et al.* Problemy kompleksnoi pererabotki zoloshlakovykh otkhodov i sinteza na ikh osnove silikatnykh materialov stroiteľnogo naznacheniya [The problem of fly ash complex processing and synthesis of silicate materials therefrom]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov.* 2010. No. 2. P. 17–21. (rus)
- 3. *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. V. 59. Pp. 77–79.
- 4. Ovchinnikov P.V., Kuznetsov V.G., Frolov A.A., et al. Spetsial'nye tamponazhnye materialy dlya nizkotemperaturnykh skvazhin [Special grouting materials for low-temperature wells]. Moscow : OOO 'Nedra-Biznestsentr', 2002. 115 p. (rus)
- Volokitin G.G. Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Volland S. Technology for producing mineral fibers by recycling ash-sludge and oil-shale wastes. *Glass and Ceramics*. 2011. V. 68. Pp. 239–241.
- Volokitin O.G., Timonov E.V., Volokitin G.G., Nikiforov A.A., Chibirkov V.K. Plazmennaya ustanovka dlya polucheniya tugoplavkogo silikatnogo rasplava [Plasma apparatus for the production of refractory silicate melt]. Pat. Rus. Fed. N 2503628. 2014. (rus)
- Kuzmin V.I., Mihalchenko A.A., Kartal E.V. Uzel kol'tsevogo vvoda poroshkovogo materiala elektrodugovogo plazmotrona [Ring feeding assembly of arc plasma generator]. Pat. Rus. Fed. N 2474983. 2013 (rus)