

Полезная зола

Доктор
геолого-минералогических наук
Л. Я. Кизильштейн



Каждый год из недр земли извлекают более 5 миллиардов тонн угля. Только небольшую часть этой огромной массы перерабатывают в кокс, жидкие и газообразные продукты (сырье металлургии и химической промышленности), остальное сжигают. В Российской Федерации в год добывают 275 миллионов тонн угля и примерно 200 миллионов сгорает в печах на крупных тепловых электростанциях (ТЭС).

После сжигания этих огромных количеств образуется зола (поскольку уголь состоит из органического вещества и минеральных компонентов). Если считать, что зольность углей (отношение массы золы к массе сожженного угля) в среднем 20%, то получается, что каждый год образуется 40 миллионов тонн золы. А во времена СССР угля добывали 700 миллионов тонн, что по приблизительным расчетам давало около 140 миллионов тонн золы в год. Все это время ее складировали в так называемых золоотвалах, и там накопилось примерно 2—3 миллиарда тонн мельчайших минеральных частиц.

Однако этим отходом, создающим технические и экологические проблемы, можно было бы распорядиться по-хозяйски. Ведь он вполне годится вместо природного минерального сырья: песка, глины, извести и цемента. Более того, в золе угольных ТЭС есть компоненты с ценными технологическими свойствами, поэтому их можно применять для производства разных материалов. Об одном из подобных компонентов золы — как их принято называть в литературе алюмосиликатных полых микросферах (АСПМ) — и пойдет речь.

Как сжигают уголь

Чаще всего применяют пылеугольную систему сжигания: перед тем как сжечь, уголь из шахт или карьеров превращают на мельницах в пыль с диаметром частиц 50—100 мкм. Ведь чем мельче частицы, тем полнее сгорание. Но измельчать его выгодно только до определенного предела, иначе будет дорого.

Угольную пыль вместе с воздухом вдвигают в топку через горелки, и там она сгорает во взвешенном состоянии при температуре 1300—1500°C и выше. В этих условиях сульфиды и карбонаты диссоциируют с образованием газообразных (CO_2 , SO_2) и твердых оксидов (CaO , FeO). Остальные минералы (кварц, полевые шпаты, слюды) плавятся и образуют вторичные минералы — муллит, силлиманит и силикатную аморфную массу (стекло, близкое по составу и свойствам к вулканическому). Напомню, что углекислый газ (CO_2) и оксид серы (SO_2) вместе с твердыми частицами золы загрязняют атмосферный воздух, и это сильно испортило «имидж» угольной энергетики (см. «Химию и жизнь», 2005, № 12).

Образование полых микросфер

Расплавленная масса минералов дробится в токе раскаленных газов и образует мельчайшие капельки — этот процесс нас и интересует. В большинстве из них оказываются и пузырьки газа (они появляются при разложении органической и минеральной составляющих угля). При нагревании давление газа в пузырьках увеличивается и капельки раздуваются.

Расплавленные минеральные частицы имеют разный размер, содержат разное количество газа или не содержат его вовсе. Иными словами, существует бесконечное разнообразие динамических ситуаций, поскольку газ расширяется внутри капелек, а материал расплава им сопротивляется. В некоторых случаях силы расширения уравниваются механическое сопротивление оболочки, и образуется сферический пузырек (как мыльный) с минеральной оболочкой. Это и есть полые микросферы.

Из чего же состоит расплав (а значит, и оболочки микросфер)? При температуре котлов ТЭС (1300—1500°C и выше) в расплавленное состояние могут переходить глины (каолинит — $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$), гидрослюда — $\text{K}_{1-x}\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{19}](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_2$, кварц,

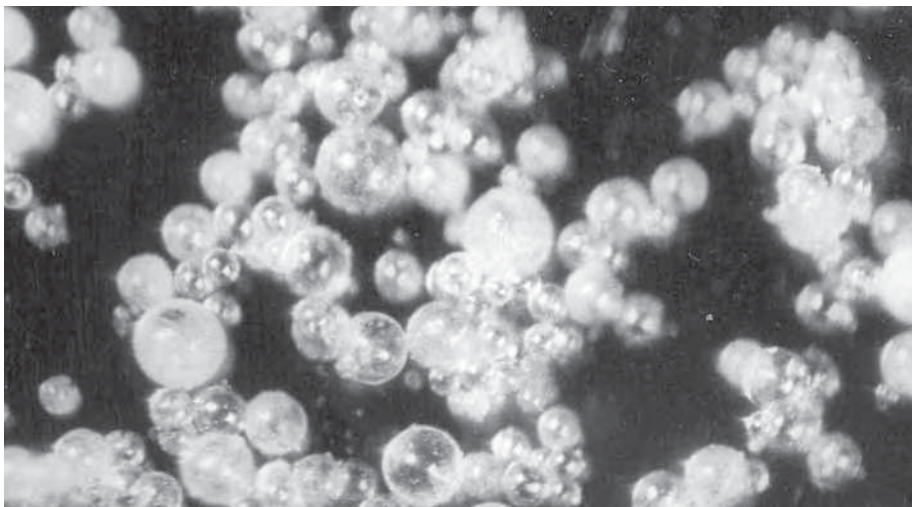
Микросферы легко собрать, поскольку они всплывают на поверхности воды

полевые шпаты и монтмориллонит — $\text{Na}_{0,n}\{(\text{Al}_{2-0,n}\text{Mg}_{0,n})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Образуется сложный расплав, который можно назвать «алюмосиликатным». Потом, после остывания капелек, формируются и другие минералы: силлиманит ($\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$, муллит $\text{Al}[\text{Al}_2\text{Si}_{2-x}\text{O}_{5.5-0.5x}]$ и аморфное стекло SiO_2 . Все эти компоненты в разных соотношениях и присутствуют в алюмосиликатных полых микросферах.

Под микроскопом видно, что они почти правильной сферической формы (см. фото), у них гладкая блестящая поверхность и диаметр от 20 до 200 мкм. Впрочем, при больших увеличениях становятся заметны неровности поверхности и множество мелких — доли микрометра — налипших силикатных, магнетитовых (Fe_3O_4) и угольных частичек. Стенки у них также разной толщины, и причина этого (равно как разнообразия диаметров) — разный минералогический состав. Ведь именно от него зависят прочность и растяжение. Конечно, влияет также и температура сжигания угольной пыли.

Изучение золы многих ТЭС показало, что АСПМ образуются довольно редко. В зависимости от того откуда уголь, микросфер может быть от десятых процента до одного, что не так уж и мало: только в 1 млн. тонн золы содержится примерно 12 тыс. тонн микросфер. Остальное — просто сферы или пористые сферы. В том и другом случае вещество расплавилось в печи, но сила раздува оказалась недостаточной для образования тонкой оболочки с газом внутри. Если же сила раздува превышает механическую прочность оболочки, то микросферы разрываются (схлопываются) и образуются осколки. Содержание в золе таких плотных, пористых или разорванных микросфер — примерно 80—90%.

Отделить алюмосиликатные полые микросферы от других компонентов золы довольно легко — они всплывают



Алюмосиликатные микросферы

в воде. Это самый экономичный производственный способ получения АСПМ в промышленных объемах.

Какая польза от микросфер?

За рубежом этот компонент золы извещен, и его используют в промышленных целях. Но у нас он, к сожалению, мало кому интересен. Хотя в свое время Лаборатория геологии угля Ростовского университета (в настоящее время Южный федеральный университет) провела детальное научное исследование по заказу бывшего Министерства энергетики СССР, и автор руководил этой работой.

Ценность АСПМ в том, что это идеальный наполнитель для композитных материалов. Ведь многие промышленные материалы — смесь (композиция), состоящая из наполнителя и связующего вещества. Наполнитель может и должен быть инертным дешевым веществом, одно из назначений которого — улучшить технологические свойства материала, делая его более прочным, или легким, или тепло- и электроизолирующим.

Подобные свойства композитам могут придавать и микросферы, особенно если вводить их в состав полимеров (в этом случае материал называют сферопластиком). Интересно, что промышленность даже специально производит полые микросферы. Их используют для изготовления материалов с низкой плотностью, повышенной стойкостью к деформациям, улучшенными электро-, тепло- и звукоизоляционными свойствами. В литературе есть даже упоминание о том, что подобные микросферы входят в состав теплоизоляционных плиток космических кораблей. Почему бы не заменить то, что специально производит промышленность, на то, что без пользы лежит в отвалах? Экономия может получиться ощутимая.

Существует множество потенциальных способов применения АСПМ. Так, если ввести микросферы в эпоксидные смолы, то получится материал для изготовления легких и прочных корпусов лодок, буюв, поплавков — любых плавучих непотопляемых изделий. Из формальдегидных смол, наполненных АСПМ, можно сделать теплоизоляционные материалы для теплотрасс. Поскольку добавление микросфер в полимеры снижает плотность, а следовательно, и массу изделий, то их можно использовать для производства облегченных сборных панелей для нежилых помещений.

Особая область использования угольных микросфер — керамика. Благодаря высокой температуре плавления (1400—1500°C) АСПМ можно вводить в керамические смеси, которые после этого получают теплоизоляционными. Разработана рецептура теплоизоляционной «радиопрозрачной» керамики, предназначенной для тепловой защиты радиоаппаратуры, например антенн радаров. На кирпичных заводах простым спеканием АСПМ сделали легкие и прочные блоки, которые могут работать при температуре свыше тысячи градусов. А еще при бурении геологоразведочных и эксплуатационных скважин (например, нефтяных и газовых) микросферы из угольной золы можно вводить в буровые растворы, что увеличивает эффективность.

Было обнаружено, что микросферы собирают нефть, разлитую в воде, в плотные сгустки, которые потом легко удалить с поверхности. Если сжечь эту массу, пропитанную нефтью, то на поверхности микросфер образуется тонкая пленка, состоящая из сажи, и полученный новый материал уже хорошо связывается с резиной, делая ее более легкой и теплоизолирующей. Не пригодится ли такой материал для туристических палаток?

Все это — далеко не полный перечень возможных направлений и способов использования алюмосиликатных полых микросфер, выделенных из угольной



ТЕХНОЛОГИИ

золы, что подтверждено двадцатью авторскими свидетельствами об изобретениях.

Есть довольно много предложений по промышленному использованию АСПМ в нашей стране, но применяют их главным образом за рубежом. Это сырье там пользуется спросом. Известно, что специализированные зарубежные фирмы хотели бы закупать АСПМ на угольных ТЭС России, Украины и Казахстана, где их ресурсы очень велики. Осложняет дело требования зарубежных потребителей к очистке материала от загрязнений и калибровке микросфер по размерам.

О ресурсах

На современных крупных ТЭС золу после сжигания угля улавливают электрофильтрами, затем смывают водой и в виде пульпы сбрасывают в золоотвал. На поверхности золоотвала устраивают пруд-отстойник площадью в тысячи квадратных метров. Избыток воды из него стекает в канал оборотного водоснабжения, где она очищается и вновь используется для транспортировки золы. В отстойнике и канале микросферы всплывают и образуют слой толщиной иногда в десятки сантиметров. Их остается только собрать (см. фото).

Это наиболее простой и экономически выгодный способ. Оценить ресурс микросфер довольно просто: зная объем пульпы (а это всегда известно) и учитывая неизбежные потери, легко определить, что ресурс микросфер по крупнейшим ТЭС СНГ — несколько десятков тысяч тонн в год. Этого более чем достаточно для нужд промышленности, выпускающей композитные материалы. По опубликованным в литературе данным, мировой экспорт микросфер в 1998 году составил более 2500 тысяч тонн в год при средней цене 4 тысячи долларов за тонну. Россия в эту статистику не входит.

Мириады изящных прозрачных шариков — совершенно «бесплатный» продукт угольной энергетики — мог бы при хозяйском отношении приносить немалый доход, по существу, тем самым снижая стоимость электроэнергии.

