

Раздел третий

ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

3.3. Свойства золошлаков

3.3.3. Полые микросферы из зол уноса электростанций

Л.Д. Данилин, В.С. Дрожжин, М.Д. Куваев, Н.В. Максимова, И.В. Пикулин, С.А. Редюшев, РФЯЦ — ВНИИ Экспериментальной Физики, Саров

М.Я. Шпирт, Институт горючих ископаемых — Научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых, Москва

АННОТАЦИЯ

Прогрессивной тенденцией в материалоёмких отраслях является превращение промышленных отходов в сырьё, пригодное для индустриального использования. Это в полной мере относится и к микросферам из зол уноса, которые можно рассматривать как побочный промышленный продукт работы электростанций. В период с 1996 по 2002 годов специалисты РФЯЦ-ВНИИЭФ провели на электростанциях Российской Федерации технический мониторинг по микросферам из зол уноса. Основная цель мониторинга — изучение процессов образования микросфер, определение ресурса микросфер на золоотвалах (ЗО) тепловых электростанций (ТЭС), а также исследование основных потребительских характеристик микросфер. В результате накоплен и обобщен обширный материал, который в настоящее время оформлен в виде компьютерной программы «Зольные микросферы российской Федерации. База данных». Благодаря удачному сочетанию технических и коммерческих показателей микросферы из зол уноса могут использоваться при создании различных функциональных материалов, в том числе наполненных композитов на основе неорганических и органических связующих.

В условиях современной индустрии производство основных материалов и изделий всё в большей степени оценивается по параметрам, характеризующим количество образующихся отходов. Прогрессивной тенденцией в материалоёмких отраслях является превращение промышленных отходов в сырьё, пригодное для индустриального использования. Это в полной мере относится и к золам ТЭС.

Одним из наиболее ценных компонентов золы уноса являются микросферы (или ценосферы) — легкая фракция золы уноса, представляющая собой мелкодисперсный сыпучий порошок, состоящий из полых тонкостенных частиц сферической формы, алюмосиликатного состава, диаметром в несколько десятков или сотен микрон [1 — 3]. На ТЭС, где зола удаляется в виде водной пульпы, микросферы, имея плотность менее 1 г/см^3 , самопроизвольно всплывают на поверхность водных бассейнов ЗО и находятся там длительное время в виде «пенных слоев» различной толщины.

В разное время систематизацией фактических материалов по микросферам из зол уноса занимались специалисты Англии [4], США [5, 6], Польши [7], Индии [8] и Украины [9], и к настоящему времени в этих странах существует определенная индустрия утилизации зольных микросфер. В России ведутся исследования по микросферам из зол уноса [10—14], что несомненно будет способствовать развитию их промышленного использования. В период с 1996 по 2002 гг. специалисты Российского Федерального Ядерного Центра (РФЯЦ-ВНИИЭФ) провели технический мониторинг по микросферам из зол уноса ТЭС. Основной целью мониторинга являлось изучение процессов образования микросфер, а также исследование ресурса микросфер на ЗО ТЭС. На этой основе предполагалось получение ответа на три ключевых во-

проса: где, в каком количестве и какого качества образуются микросферы на территории России? [15].

На ТЭС России в основном применяется гидравлический транспорт золошлаков. Зола и шлак смешиваются с водой, и образовавшаяся пульпа насосами перекачивается по трубопроводам на гидрозолоотвалы (ГЗО). Тяжелая фракция золошлаков оседает на дне водных бассейнов, а плавающая фракция — микросферы — распределяется по поверхности воды. Толщина плавающего слоя зависит от содержания микросфер в золе, от продолжительности работы ТЭС и от конструкции инженерных сооружений на ГЗО.

Поскольку предварительная информация о влиянии каких-либо факторов на процессы образования микросфер была противоречива, то основным критерием при выборе ТЭС был определен объем сжигаемого угля. Из литературы [3] было известно, что доля микросфер в золе может составлять 1...3% от всего сожженного на ТЭС угля, поэтому электростанции, сжигающие менее 200 тыс. т угля представлялись малоперспективными в последующем промышленном отношении. Для европейской части России, где сконцентрированы ТЭС средней мощности, был установлен порог по сжигаемому углю не менее 400 тыс. т угля в год. Для Урала, Сибири и Дальнего Востока, где основой энергетики являются крупные электростанции, порог был определен в 800 тыс. т угля в год. Объем выборки составил 42 электростанции. Выделенные ТЭС сжигают угли основных угольных месторождений: кузнецкие, донецкие, экибастусские, канско-ачинские, печерские, подмосковные и приморские.

На рис. 1 приведена карта-схема расположения ТЭС, которые были выбраны в соответствии с вышеназванными критериями.

На основе экспериментальных работ предложена зависимость, устанавливающая связь между количеством сжигаемого угля и количеством образующихся микросфер:

$$N_m = N_y K_z (1 - K_{ш}) K_m,$$

где N_m — количество микросфер, образующихся в единицу времени; N_y — количество угля, сжигаемого в единицу времени; K_z — безразмерный коэффициент зольности угля; $K_{ш}$ — доля шлака от общей зольности топлива; $(1 - K_{ш})$ — доля золы от общей зольности топлива; K_m — безразмерный коэффициент образования микросфер, доля микросфер в золе уноса.

Значения величин N_y , K_z и $K_{ш}$ являются для ТЭС известными, коэффициент K_m определяется по отношению масс плавающей и тонущей в воде фракций зол уноса. Годовая «производительность» по микросферам и результаты расчетов по приведенной зависимости представлены для некоторых электростанций в табл. 1.

Проведенный анализ в целом подтверждает сделанные наблюдения. Действительно, на ГЗО ТЭС, сжигающих угли Кан-

ско-Ачинского месторождения, микросферы практически не встречаются. Крайне низкая зольность углей, высокий коэффициент шлакования и незначительное содержание минеральных примесей, образующих стеклофазу, не способствует формированию микросфер и накоплению их на золоотвалах. Наибольшее образование микросфер встречается на ТЭС, сжигающих Кузнецкие угли. Это хорошо иллюстрируют данные по Томь-Усинской ГРЭС, для которой коэффициент образования микросфер составляет 3,35 %. Проведенные оценки подтвер-

ждаются наблюдениями, сделанными на ГЗО Кузбасских ТЭС. В частности, на Томь-Усинской ГРЭС скопления микросфер достигают 1,5 млн м³. По приведенной выше карте-схеме оценены возможные годовые объемы образования микросфер на всех ТЭС, сжигающих значительное количество угля. Данные по регионам Российской Федерации представлены в табл. 2.









Рис. 1. Карта-схема расположения электростанций обследованных в 1996—2002 гг: ■ — электростанции, на которых обнаружены микросферы; ▲ — электростанции, на которых микросферы отсутствуют.
Угольные бассейны:
 — Печерский;  — Донецкий;  — Канско-Ачинский;
 — Подмосковский;  — Кузнецкий;  — Приморский.

Таблица 1. Оценка количества образования микросфер на некоторых электростанциях

Электростанция	Угольный бассейн	$N_y \cdot 10^6$, т/год	K_z	$(1 - K_{ш})$	$K_m \cdot 10^{-2}$	N_m , т/год
Барнаульская ТЭЦ-3	Канско-Ачинский	1,7	0,37	0,5	0,07	48
Томь-Усинская ГРЭС	Кузнецкий	4,0	0,22	0,95	3,35	18000
Омская ТЭЦ-5	Экибастузский	2,6	0,39	0,9	0,22	2000
Череповецкая ГРЭС	Печерский (интинский)	1,5	0,38	0,9	1,21	6200
ТЭЦ-1 Архангельского ЦБК	Печерский (воркутинский)	1,0	0,2	0,9	1,87	3400
Новочеркасская ГРЭС	Донецкий	4,6	0,28	0,9	0,18	2100
Артемовская ГРЭС	Приморские угли	0,96	0,25	0,8	0,9	1900

Таблица 2. Оценка годового образования микро сфер по регионам Российской Федерации

Регионы	Оценка образования микросфер (т/год)
Северо-Европейский	15 000
Центрально-Европейский	18 000
Уральский	12 000
Западно-Сибирский	74 000
Приморье	5000

Региональное распределение источников образования зольных микросфер свидетельствует о том, что практически во всех основных промышленных регионах России

образуются зольные микросферы, которые могут использоваться для переработки как внутри России, так и для экспортных поставок.

Обобщая данные табл. 2, можно сделать вывод о том, что суммарное количество зольных микросфер, ежегодно образующихся на крупных электростанциях России, составляет более 120 тыс. т.

На рис. 2 приведены панорамные фотографии скоплений микросфер. Подобные скопления были обнаружены на многих электростанциях.

На девятнадцати ТЭС был установлен значительный потенциальный ресурс по микросферам. На 30 этих

станций были отобраны образцы микросфер, привезены в РФЯЦ-ВНИИЭФ и всесторонне изучены.



а)



б)



в)



г)



д)

Рис. 2. Скопления микросфер на золоотвалах электростанций:

а) — водный бассейн ЗО Череповецкой ГРЭС, в правой части фотографии — плавающие на поверхности бассейна микросферы, поперек бассейна уложены металлические трубы — это боны, ограничивающие доступ микросфер к сливным колодцам (изображены в левой части фотографии); б) — водный бассейн ЗО Воркутинской ТЭЦ-2; вся поверхность бассейна покрыта толстым слоем микросфер; в) — сброс золошлаков на ЗО Томь-Усинской ГРЭС; г) — Северодвинская ТЭЦ-1; сухие микросферы, лежащие на дне резервного бассейна, в центре снимка отчетливо видно зарождение атмосферного вихря, уносящего микросферы с поверхности ЗО; д) — Томь-Усинская ГРЭС (мощный слой микросфер более 50 см толщиной; слой микросфер настолько плотный, что свободно выдерживает передвижение людей). Такие ТЭС в перспективе могли бы стать источниками образования микросфер в промышленном масштабе.

Образование микросфер в золах уноса является сложным многостадийным процессом [16]. Проведенные авторами исследования состава и структуры золы уноса различных ТЭС позволили выявить основные тенденции в процессах образования микросфер. Данные химического и рентгеновского анализа фракций зол уноса позволяют сделать вывод об однотипности физико-химических процессов, происходящих при образовании микросфер из минеральных примесей к углям различных угольных месторождений. Сравнительный анализ химического состава зол уноса основных угольных бассейнов, взятых на конкретных ТЭС, и химического состава микросфер с этих же электростанций показывает, что микросферы всех угольных месторождений близки по химическому составу, на них мало влияет изменение среднего состава зол уноса.

Это дает основание предположить, что микросферы образуются из минеральных частиц, способных при температуре выше 1200 °С образовывать эвтектические смеси и стеклофазу. К таким частицам относятся алюмосиликатные глинистые минералы и гидрослюда в совокупности с минералами с повышенным содержанием SiO_2 : кварц и полевые шпаты. На это также указывает совпадение плотности этих минералов и плотности вещества стенки микросфер. Такие частицы содержат в своем составе на примесном уровне приблизительно 1...3 % ве-

ществ, способных к газовой выделению, например соединения Fe или Ca, а также кристаллизационную воду, что в условиях высокотемпературного воздействия при достижении частицами вязкотекучего состояния приводит к образованию полых моноячеистых сферических частиц — микросфер.

К другому основному фактору, влияющему на содержание микросфер в золах уноса, следует отнести теплофизические условия, в которых происходит образование микросфер. Так, в частности, обнаружено, что при сжигании однотипных углей в котлах с жидким шлакоудалением, которые имеют более высокую температуру по сравнению с котлами с твердым шлакоудалением, доля микросфер в золах уноса значительно выше. Еще одной группой факторов, влияющих на образование микросфер, являются условия, обеспечивающие в процессе сжигания углей, находящихся в турбулентном газодисперсном, воздушном потоке, термическую неоднородность частицам золы.

Именно термическая неоднородность приводит к тому, что различные частицы золы имеют существенно различные структурные характеристики. Термическая неоднородность вызвана неоднородным распределением температуры по сечению котла (в ядре факела температура может достигать 1700...1800 °С, в пристеночной области она составляет 700...1300 °С). Также большое

влияние оказывает различие в массах отдельных частиц. Масса частиц может колебаться в пределах $10^{-9} \dots 10^{-5}$ г, соответственно и количество теплоты, обеспечивающее достижение близких реологических характеристик, также должна меняться на четыре порядка. Эти факторы дают оценочное представление о влиянии термической неоднородности на образование микросфер в золах уноса. В совокупности с факторами химического и фазово-минералогического характера процесс образования микросфер в золах уноса представляется достаточно сложной статистической задачей, решение которой с практической пользой возможно экспериментальным путем в реальных условиях для конкретных электростанций.

В связи с тем, что зольные микросферы являются многофункциональным материалом, были исследованы различные свойства микросфер. Проведен анализ химического состава, структурно-механических, теплофизических, диэлектрических свойств, стойкости в агрессивных средах и уровня естественной радиоактивности. Всего исследовано 24 параметра микросфер. При определении свойств микросфер использовались технические подходы, разработанные для дисперсных материалов, но в ряде случаев, когда определяющее влияние оказывало наличие внутренней полости, разрабатывались специальные методы и оснастка [13]. В табл. 3—7 приведены результаты измерения параметров зольных микросфер. Эти значения усреднены по 19 ТЭС. Вместе с тем, в зависимости от конкретной ТЭС некоторые из характеристик могут иметь значительные вариации.

Таблица 3. Химический состав микросфер

Химические соединения	Содержание, %
SiO ₂	62
Al ₂ O ₃	27
K ₂ O	3,39
Fe ₂ O ₃	3,13
CaO	1,29
MgO	1,25
TiO ₂	0,84
Na ₂ O	0,62
MnO	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02

Таблица 4. Структурно-механические свойства

Плотность, г/см ³ : насыпная	0,34
истинная	0,64
Дисперсионный состав: диаметр, мкм	10...600
средний диаметр, мкм	99
Прочность	
на одноосное сжатие	
при 20 % деформации (P= 1,69 МПа), вес % плавающих м/с	85,0
при 40 % деформации (P= 3,49 МПа), вес % плавающих м/с	55,8
на изотропное сжатие	
при P=10,5 МПа, вес % плавающих м/с	81
50 % уровень прочности, МПа	30
Плавуемость, вес %	99

Угол естественного откоса, град	31,6
---------------------------------	------

Таблица 5. Взаимодействие со средами

Гигроскопичность, набор массы %	0,26
Химическая стойкость, убыль массы %:	
щелочной раствор, 10 % р-р NaOH	3,2
кислый раствор, 50 % р-р HNO ₃	3,0
Водопоглощение насыпного слоя, %	96

Например, средний диаметр микросфер изменяется от 60 до 200 мкм, истинная плотность — от 0,5 до 0,7 г/см³, гидростатическая прочность — от 20 до 35 МПа, микросферы некоторых ТЭС более стойки в кислотных средах, а некоторых — в щелочных. Такие изменения параметров микросфер связаны с составом минеральных примесей в углях, а также с термическими условиями образования микросфер. Информация о всем спектре параметров микросфер может способствовать оптимальному подбору микросфер для решения тех или иных технических задач.

Полученные результаты дают основание предполагать, что зольные микросферы в соответствии со своими техническими характеристиками и потенциальным промышленным ресурсом могут конкурировать с такими широко используемыми материалами, как промышленные стеклянные микросферы, легковесные теплоизоляционные материалы, дисперсные наполнители пластмасс и другие композиционные материалы.

Таблица 6. Теплофизические свойства

Температуры плавкиости, °С:	
t ₁ - начало размягчения	1000...1400
t ₂ - размягчение	1200...1500
t ₃ - жидкое состояние	1300...1600
Удельная теплоемкость, Дж/кг·°К (при 25 °С)	880...1700
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°К (при 25 °С)	0,121...0,232
Прочность при повышенных температурах, МПа:	
при 20 °С уровень деформации 20 %	1,4...2,1
40 %	3,0...4,4
при 300 °С уровень деформации 20 %	1,0...1,8
40 %	2,3...3,6
Морозоустойчивость	выдержали более 20 циклов

Таблица 7. Диэлектрические свойства

Диэлектрическая проницаемость	2,14
Тангенс диэлектрических потерь	0,062
Удельное сопротивление, Ом·м	$1,61 \times 10^{11}$
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	208

В процессе проведения мониторинга и исследования свойств микросфер накоплен обширный материал о ме-

стонахождении источников зольных микросфер в России, возможных объемах их утилизации, технических характеристиках микросфер, а также разработаны методы контроля этих характеристик. Для удобства работы с таким большим объемом информации, обеспечения к ней оперативного доступа, представления данных в наглядной форме разработана компьютерная программа «Зольные микросферы Российской Федерации. База данных». Информационная часть базы данных имеет два раздела — технический и библиографический.

Технический раздел содержит информацию о местонахождении источников зольных микросфер, фактические данные о скоплении микросфер в бассейнах осветлённой воды, сведения о свойствах зольных микросфер 19 ТЭС Российской Федерации, а также методы их определения.

Библиографический раздел содержит данные о 200 литературных источниках по микросферам. Поиск информации может осуществляться через алфавитные и предметные каталоги. Каждый литературный источник снабжён аннотацией и списком ключевых слов.

Анализ результатов технического мониторинга позволяет утверждать, что для многих российских ТЭС микросферы из зол уноса являются фактически побочным промышленным продуктом и имеются реальные перспективы промышленной утилизации этого ценного сырья для использования в различных отраслях промышленности.

Применение микросфер настолько разнообразно, что, пожалуй, нет такой области науки, техники и промышленности, где не исследовалась бы возможность применения зольных микросфер или материалов, их содержащих. Микросферы занимают промежуточное положение между искусственными стеклянными микросферами и легковесными строительными материалами. По ряду таких параметров, как технология получения, свойства микросфер, технические характеристики, они примыкают к стеклянным микросферам. Вместе с тем, по возможным объемам производства, стоимостным показателям и относительной простоте изготовления, они, видимо, ближе к легковесным строительным материалам. С одной стороны, они начинают использоваться как наполнители пластмасс, а это традиционная область применения стеклянных микросфер. С другой стороны, активно исследуется их применение в облегченных бетонах, строительных растворах, а это область таких материалов, как керамзит, вспученный перлит и т.п. В целом, можно сказать, что зольные микросферы являются многофункциональным наполнителем материалов. Вариации диаметра и толщины стенки микросфер дают возможность получения материала с заданной структурой. Мелкодисперсность обеспечивает однородность материала в тонком слое. Алюмосиликатный состав придает инертность и химическую стойкость материалу. Низкая плотность позволяет получать легкий и теплоизоляционный материал. Сферическая форма и алюмосиликатный состав обеспечивают высокую прочность материала на изотропное сжатие.

В литературе [17, 18] описаны следующие области применения микросфер:

- использование в качестве легковесного наполнителя композиционных полимерных материалов различного назначения (легкая фарфоровая посуда, обувная промышленность, строительные материалы и т.п.);

- получение взрывчатых материалов (сенсбилизация взрывчатых веществ, введение микросфер позволяет регулировать плотность и детонационные свойства);
- изготовление звуко- и теплоизоляционных материалов (изоляция трубопроводов, электрических кабелей, звукопоглощающие панели, литейные формы, кирпичи для коксопечей, изоляционные засыпки и т.д.);
- материалы для обеспечения плавучести (так называемые синтактные пены);
- антикоррозионные покрытия (судостроение, создание нефтяных вышек, автомобилестроение);
- создание защитных поверхностных слоев для предотвращения улетучивания токсичных и легколетучих жидких веществ (нефти, нефтепродуктов) из открытых водоемов;
- изготовление полимерных композиций со специальными свойствами для электроники и электротехники (электромагнитные и радиочастотные экраны);
- материалы различного назначения для автомобильной промышленности (детали кузовов, пневматические шины, ламповые отражатели, энергопоглощающие щиты, бамперы, коррозионно-устойчивые замазки и шпатлевки).

Специалистами РФЯЦ-ВНИИЭФ ведется разработка ряда материалов с использованием микросфер. Например, на основе неорганических связующих (алюмофосфата или силиката натрия) и микросфер в качестве наполнителя разработаны негорючие теплоизоляционные пористые материалы [19, 20]. В готовом виде они представляют собой низкоплотный жесткий материал, хорошо поддающийся механической обработке. Разработанный материал показан на рис. 3.

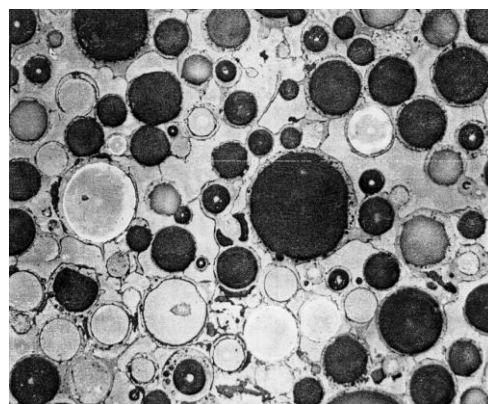


Рис 3. Теплоизоляционный материал.

Основные технические характеристики теплоизоляционного материала, показанного на рис. 3:

1. Плотность, кг/м³. 380...520
2. Прочность при сжатии, МПа 3,6*
3. Прочность на изгиб, МПа 2,7*
4. Ударная прочность, кг/м³ 0,25
5. Температура плавления, °С 1100
6. Теплопроводность, В/мК 0,081...0,191
7. Водопоглощение, вес. % 19,6

* Для значения плотности 480...520 кг/м³

Материал не содержит горючих компонентов, имеет температуру плавления 1100 °С, является хорошей альтернативой асбестосодержащим материалам и может быть использован в качестве огнестойкой теплоизоляции в различных инженерных конструкциях. В настоящее время исследована возможность применения разработанно-

го пористого материала для огнестойких панелей. Высокая адгезионная прочность материала и отсутствие усадки при получении дают возможность использования его в виде сэндвич-элементов для изготовления многослойных панелей.

На основе цементного вяжущего и микросфер ведется разработка теплоизоляционного и конструкционного материала для изготовления защитных слоев в контейнерах для транспортировки и хранения делящихся материалов. В состав разрабатываемого материала входят микросфера в качестве основного наполнителя, портландцемент и другие компоненты. Для сравнения в табл. 8 даны прочностные характеристики разрабатываемого материала и стандартного бетона, изготовленного из портландцемента марки 300 и кварцевого песка. Из таблицы видно, что замена песка на микросферы привела к существенному снижению плотности бетона практически без потери прочностных свойств.

Таблица 8. Прочностные характеристики материалов на цементном вяжущем

Характеристики	Материал	
	Стандартный бетон	Разрабатываемый материал
Плотность, г/см ³	2,10	1,22
Связующее, об. %	25,0	40,0
Наполнитель, %	кварцевый песок, 75,0	микросферы, 60,0
Предел прочности, МПа	при изгибе	5,16
	при сжатии	24,2
		4,37
		23,8

Еще одной областью использования зольных микросфер может быть иммобилизация и консервация радиоактивных отходов. Развитие работ в области ядерной энергетики привело в настоящее время к образованию значительных объемов радиоактивных отходов. Одним из возможных решений проблемы удаления радиоактивных отходов является создание ионообменного материала, способного эффективно иммобилизовать тяжелые металлы, составляющие основу радиоактивных отходов, и обеспечивать их последующую консервацию в условиях длительного хранения [22]. В этой связи использование микросфер в качестве носителя сорбента представляется весьма перспективным. На основе микросфер с модифицированной различными ионообменными реагентами поверхностью возможно получение нового, относительно дешевого ионообменного материала широкого спектра действия, обеспечивающего оптимальное использование сорбентов в тонком поверхностном слое и обладающего физико-химической устойчивостью природного силикатного материала. Микросферы, модифицированные по поверхности ионообменными реагентами, способны адсорбировать до 70 Ки Cs на 1 кг веса микросфер. Через колонку, заполненную 1 кг такого сорбента, можно пропустить приблизительно 100 000 л среднеактивного раствора ($\approx 10^{-4}$ Ки/л) до полной его очистки от радиоактивных компонентов. Малое гидравлическое сопротивление слоя микросфер позволяет использовать высокие линейные скорости потоков жидкости. Применение такого материала наряду с задачей захоронения отходов атомной промышленности позволит эффективно решать проблему утилизации отходов топливно-энергетического комплекса.

Анализ современных тенденций, а также результаты собственных исследований дают основание полагать, что в России имеются реальные перспективы для промышленной утилизации зольных микросфер, причем направленные на это усилия несомненно принесут положительный эффект всем участвующим сторонам.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ), проекты № 214 и № 1582.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raask E. Cenospheres in pulverized-fuel ash // Journal of the Institute of fuel. 1968. Vol. 43. № 332, septembre. P. 339—344.
2. Wandell T. Cenospheres: from waste to profits // American Ceramic Society Bulletin. Vol. 75. № 6. June 1996. P. 79—81.
3. Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics. Ed. by Harry S. Katz, V. Milewski, New-York, Van Nostrand Reinhold Company, 1978.
4. Raask E. Particulate silicate minerals in boiler flame. Behavior. Problems and Remedial. 1985. P. 71—77.
5. Rohatgi P.K., Guo R.Q. Opportunities of using flu-ash particles for synthesis of composites // Material Dept., University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, WI 53211, USA: Proc. Amer. Power Conf. 1997. Vol. 59(2). P. 828—833.
6. Rose N.L. Inorganic flu-ash spheres as pollution tracers // Environ. Pollut. 1996. Vol. 91(2). P. 245-252.
7. Bledzki A. Mikrosfery jako napelnicze kompozycji polimero- wych // Polimerytorzywa wielkocza- stecz Rowe. 1986. Vol. 30. № 11. P. 425-427.
8. Pandey G.S., Gain V.K. Cenosphere-load in coal ash discharge of thermal power plant. Res. Ind. 1993. 38(2). P. 99—100.
9. Компоненты зол и шлаков ТЭС/ Л.Я. Кизельштейн, И.В. Дубов, Л.А.Шпицглюз и др./ М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
10. Здановский В.Г. Опыт извлечения из золы микро-сфер для использования в промышленности. Энергетика, 1991. Т. 12. С. 11—12.
11. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе алюмосиликатных полых микросфер из золоотвала Апатитской ТЭЦ / Н.Н. Гришин и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 2. С. 19—25.
12. Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства Т.А. Верещагина, Н.Н. Аншиц, И.Д. Зыкова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 9. 2001. № 3. С. 379.
13. Cenospheres. Properties and diagnostics methods/ V.S. Drozhzhin, I.V. Pikulin, G.G. Savkin et al. // Proc. SWEMP 2002, r. Ciccu (Ed). Cagliari, Italy, October 7—10. 2002. P. 1059—1068.
14. Applications of cenospheres, new materials on their basis. V.S. Drozhzhin, I.V. Pikulin, N.V. Maximova and etc. //Proc. SWEMP 2002, r. Ciccu (Ed), Cagliari, Italy, October 7—10. 2002. P. 1183—1186.
15. Technical Monitoring of Microspheres from Fly Ashes of Electric Power Stations in the Russian Federation / V.S. Drozhzhin, I.V. Pikulin, M.D. Kuvaev et al. 2005 World of Coal Ash Conference, April 11—15, 2005, Lexington, Kentucky, USA, p. 113—114.
16. Formation Processes of Hollow Microspheres in the Fly Ash from Electric Power Stations. V.S. Drozhzhin, L.D. Danilin, M.Ya Shpirt and etc. 2005 World of Coal Ash Conference, April 11—15, 2005, Lexington, Kentucky, USA, pp. 115—116.
17. Будов В.В. Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология // Стекло и керамика. 1994. № 7—8.
18. Functional Materials on the Basis of Cenospheres. Drozhzhin V.S., Danilin L.D., Pikulin I.V. and etc. 2005 World of Coal Ash Conference, April 11—15, 2005, Lexington, Kentucky, USA, pp. 117—118.
19. Bykova E.V., Korshunova G.H., Dorofeev A.A., Laricheva N.F. Development of environmentally conscious noncombustible

- heat insulating material // Proc. of Twenty-Fifth Intern. Thermal Conductivity Conf. Lancaster, Pennsylvania. Technomic Publishing Company. 2000. P. 361.
20. **Пат. России 2171241**, МПК7 С 04 В 28/24 // С 04 В 111:40. Силикатная композиция для получения теплоизоляционного пеноматериала / Э.В. Быкова, Г.Х. Коршунова, А.А. Дорофеев, Н.Ф. Ларичева // Открытия. Изобретения. 2001. № 21.
21. **Детонационные** характеристики эмульсионного ВВ с ценосферами // III Межотраслевая науч.-техн. конф. «Промышленные взрывчатые вещества (ПВВ): состояние, перспективы разработки и применения», А.А. Дерибас, В.В. Сильвестров, А.Г. Аншиц и др. 18 — 20 мая 2005 г., г. Дзержинск Нижегородской обл., ФГУП «ГосНИИ «Кристалл».
22. **Данилин Л.Д., Дрожжин В.С.** Неорганические сорбенты на основе модифицированных микросфер для очистки жидких радиоактивных отходов // VIII Междунар. конф. «Безопасность ядерных технологий: обращение с радиоактивными отходами», 27 сентября — 1 октября, 2004. С.-Петербург, России.
- Полие** микросферы из зол уноса электростанций. Л.Д. Данилин, В.С. Дрожжин, М.Д. Куваев и др. // Труды II Межд. научн. практ. конф. и спец. выст. «Экология в энергетике — 2005», 19-21 октября 2005 г., Москва, Изд-во МЭИ, - М. С. 196 — 202.