

## ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

## 3.3. Свойства золошлаков

## 3.3.5. Новые функциональные материалы на основе железоалюмосиликатных микросфер летучих зол энергетических углей

*А.Г. Анищ, Н.Н. Анищ, С.Н. Верецагин, Т.А. Верецагина, Е.В. Рабчевский, Е.В. Фоменко, О.М. Шаронова, Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

## АННОТАЦИЯ

Впервые выполнено систематическое исследование взаимосвязи состава, строения и физико-химических свойств узких фракций микросфер - ферросфер и ценосфер, выделенных из всех известных типов зол энергетических углей.

Показано, что микросферы зол энергетических углей являются перспективным материалом для создания новых функциональных материалов: катализаторов и диффузионных мембран для переработки гелий-содержащего природного газа Восточной Сибири с получением этилена и гелия в качестве целевых продуктов, а также сорбентов для отверждения жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме.

Приведены примеры практического использования микросферических сорбентов в процессах очистки и отверждения жидких радиоактивных отходов предприятий ГК «Росатом» и Департамента энергетики США.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства компонентов железоалюмосиликатной системы, полученных по золь-гель технологии детально изучены и продолжают интенсивно исследоваться, т. к. являются основой большого числа современных функциональных материалов. В то же время физико-химические свойства микросферических компонентов этой системы, сформированные в условиях высокотемпературного сжигания пылевидного угля на тепловых станциях, изучены недостаточно глубоко.

Наиболее распространенными разновидностями микросфер в летучих золах являются ферросферы, характеризующиеся высоким содержанием железа, и полые алюмосиликатные ценосферы низкой плотности. Гранулометрический, химический, фазовый составы концентратов микросфер, размер кристаллитов минеральных фаз, морфология глобул зависят от большого числа параметров, в том числе состава исходного угля, режима его сжигания, охлаждения капель расплава и др. [1–3].

Микросферический дизайн, сочетание высокой термической устойчивости, механической прочности и магнитных свойств микросфер делает их привлекательными в качестве современных функциональных материалов, способных заменить дорогостоящие синтетические. В частности ценосферы могут использоваться в качестве микросферических мембран для диффузионно-сорбционного процесса выделения гелия из природного газа [4–5] за счет высоких коэффициентов разделения смесей

He/CH<sub>4</sub>, равных 10<sup>5</sup>...10<sup>6</sup> и превосходящих полимерные мембраны на 3...4 порядка.

Наиболее перспективными сферами применения ферросфер в качестве катализаторов являются процессы, в которых дорогостоящие традиционные катализаторы неустойчивы или быстро дезактивируются за счет вредных примесей, присутствующих в сырье, или высоких температур протекания реакции. В частности ферросферы проявляют высокую эффективность в термоллизе тяжелых нефтей и нефтяных остатков в компоненты моторных топлив [6] и в процессе окислительной димеризации метана [7].

Использование ферросфер в качестве катализаторов высокотемпературного процесса окислительной димеризации метана с образованием этилена и ценосфер в качестве диффузионных мембран, несмотря на явные практические преимущества, имеет также серьезные проблемы, связанные с вариацией сложного многокомпонентного состава системы Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO. Очевидно, что для таких систем аргументированные заключения о функциональных свойствах активной фазы могут быть сделаны только на основе систематического изучения ряда образцов с выявлением закономерностей типа состав-структура-свойства.

Целью данной работы является установление общих закономерностей взаимосвязи макрокомпонентного, фазового состава, морфологии, структурных характеристик кристаллических фаз и функциональных свойств ферросфер и ценосфер.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОСФЕР И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использование трехстадийной схемы выделения, включающей стадии «сухой» и «мокрой» магнитной сепарации, гранулометрической классификации и гидродинамической очистки мелких фракций от посторонних примесей [3, 8], позволило получить однородные узкие фракции ферросфер и ценосфер разного размера из летучих зол, относящихся согласно классификации [9] к четырем известным классам S, CS, FS, FCS.

Химический состав ферросфер меняется в широком интервале: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30...90, SiO<sub>2</sub> – 0,6...41,6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0...16,3, CaO – 2,0...9,1 мас. %. Состав ценосфер со стабильно низким содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (менее 3 мас. %) изменяется в интервале: SiO<sub>2</sub> – 55,6...66,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,6...37,6 мас. %. В обоих случаях диапазон вариаций макрокомпонентного состава перекрывает

интервал изменения составов всех изученных ранее фракций микросфер, их концентратов и индивидуальных глобул.

Узкие фракции полученных микросфер исследованы методами химического, количественного рентгенофазового анализа с применением полнопрофильного формализма Ритвелда и метода минимизации производной разности, мёссбауэровской спектроскопии, магнитных измерений, оптической и сканирующей микроскопии.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Состав и строение ферросфер

Формирование глобулярной структуры микросфер происходит в восстановительной среде ядра факела, когда практически все железо стабилизировано в состоянии  $Fe^{2+}$ . Макрокомпонентный состав полученных микросфер представлен на тройной диаграмме  $FeO-SiO_2-Al_2O_3$  (Рис. 1).

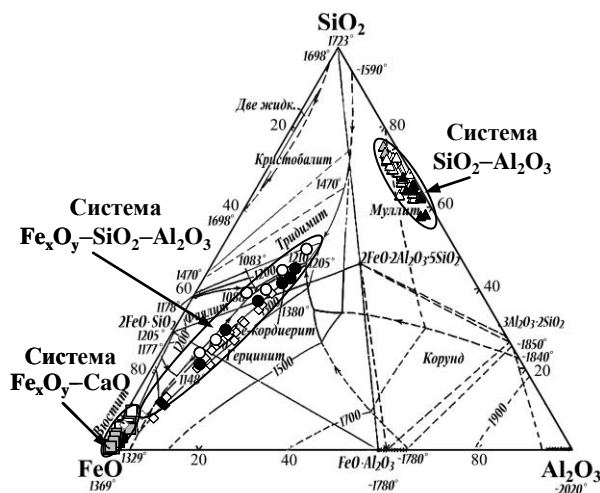


Рис. 1. Макрокомпонентный состав узких фракций ферросфер и ценосфер.

Можно выделить область составов (система  $SiO_2-Al_2O_3$ ), характеризующую неперфорированные ценосферы со стабильно низким содержанием железа.

Составы узких фракций ферросфер соответствуют границе раздела областей кристаллизации первичных фаз: вюстит, фаялита, Fe-кордиерита и фазы герцинита. Повышение окислительного потенциала за пределами зоны плавления приводит к окислению, ферритизации расплава с образованием основных фаз: феррошпинели на основе магнетита, гематита, железозаломосиликатной стеклофазы. Очевидно, формирование отличающихся по размеру и химическому составу ферросфер определяется вязкостью низкотемпературных расплавов, соответствующих инвариантным точкам системы  $FeO-SiO_2-Al_2O_3-CaO$  [10]. Для ферросфер в свою очередь можно выделить две области составов, отвечающих системам  $Fe_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$  и  $Fe_xO_y-CaO$ , отличающиеся характером взаимосвязи макрокомпонентов, морфологией глобул, структурой феррошпинели.

В системе  $Fe_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$  макрокомпонентный состав узких фракций ферросфер и очищенных магнитных концентратов 14 ТЭС России, Украины и Казахстана [1] описывается двумя уравнениями регрессии  $[SiO_2] = 65,71 - 0,71 \cdot [Fe_2O_3]$ ,  $[Al_2O_3] = 24,92 - 0,26 \cdot [Fe_2O_3]$  с коэффициентами корреляции -0,99 и -0,97 соответственно (Рис. 2).

Общий линейный характер взаимосвязи макрокомпонентного состава ферросфер, полученных от сжигания разных типов углей, позволяет заключить, что при сжигании угля на тепловых электростанциях все формы железа минеральной составляющей угля участвуют в формировании капель расплава, состав которых после частичного окисления и кристаллизации соответствует составу концентратов или узких фракций ферросфер. Состав и содержание железосодержащих минеральных форм угля сказывается лишь на выходе магнитных концентратов и узких фракций определенного размера.

С ростом содержания железа монотонно увеличивается содержание феррошпинели, параметр решетки которой увеличивается в интервале 8,3440...8,3897 Å. При этом изменяется основной морфологический тип в ряду: пористые, стекловидные, дендритные, скелетно-дендритные, блочные. В каждом из перечисленных типов обнаружено 5...10 % плеросфер, оболочки которых отражают основной морфологический тип, а объем включает мелкие глобулы переменного состава (Рис. 2).

В системе  $Fe_xO_y-CaO$  наблюдается линейная корреляция содержания  $CaO$  от содержания оксида железа  $[CaO] = 52,2 - 0,5 \cdot [Fe_2O_3]$  с  $r = -0,97$ . Фазовый состав ферросфер включает шпинель  $(Ca,Fe)Fe_2O_4$  с параметром решетки, превышающим значение для стехиометрического магнетита, и дефектный гематит. При этом для двух основных морфологических типов наблюдается однотипная поверхностная и объемная кристаллизация железосодержащих фаз в виде скелетно-дендритной и блочной структур.

#### 3.2. Каталитические свойства ферросфер в реакции окисления метана

Каталитические свойства ферросфер изучены в реакции окислительной димеризации метана (ОДМ) при температурах 650...750°C и составе реакционной смеси  $CH_4:O_2:N_2 = 9:9:82$  об. %. Совокупность результатов исследования фазового состава, структуры феррошпинели и каталитических свойств позволяет сделать вывод, что в ферросферах системы  $Fe_xO_y-SiO_2-Al_2O_3$  каталитически активной является алюмоферритовая шпинель, количество и параметр решетки которой увеличивается с ростом содержания железа.

Активность ферросфер в реакции глубокого окисления определяется содержанием феррошпинели и стеклофазы. При высоком содержании стеклофазы каталитически активный компонент блокируется, и активность ферросфер снижается.

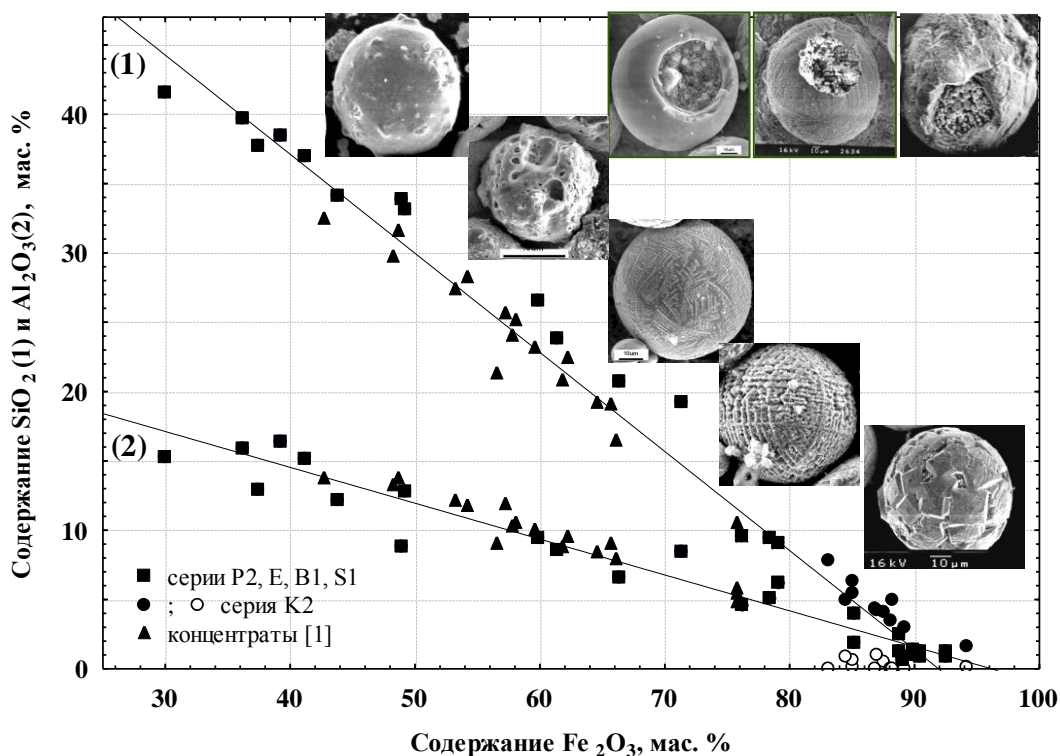


Рис. 2. Макрокомпонентный состав и основные морфологические типы ферросфер фракций  $-0,063+0,05$  мм

Активность ферросфер в реакции глубокого окисления определяется содержанием феррошпинели и стеклофазы. При высоком содержании стеклофазы каталитически активный компонент блокируется, и активность ферросфер снижается.

При переходе к системе  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{--CaO}$  происходит изменение основного маршрута превращения метана с глубокого окисления на образование  $\text{C}_2$ -углеводородов. Каталитически активной является двухфазная система, включающая  $\text{CaO}$ -промотированную феррошпинель с параметром элементарной ячейки, превышающим значение для стехиометрического магнетита и дефектный гематит. Высокая селективность (до 60 %) образования  $\text{C}_2$ -углеводородов для ферросфер этой системы определяется формированием активных центров на границе раздела дефектных фаз феррошпинели и гематита.

На основе ферросфер получен новый тип катализаторов ОДМ, который по эффективности не уступает лучшим катализаторам этого процесса [7].

### 3.3. Состав, строение и гелиевая проницаемость ценосфер

Исследование взаимосвязи состава и строения глобул узких фракций неперфорированных ценосфер системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  показало, что с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается снижение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Рис. 3). При этом для ценосфер, полученных от сжигания при разных температурах углей Кузнецкого бассейна, для каждой се-

рии Н, Т, М наблюдается снижение размера глобул, толщины оболочки и ее пористости. Для ценосфер от сжигания Экибастузского угля (серия R) наблюдается обратная зависимость: с увеличением концентрации алюминия увеличивается размер глобул, толщина и пористость оболочки. Кроме того в узких фракциях с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  больше 36 мас. % в основном присутствуют глобулы сетчатого строения.

Наиболее интересной является область с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 30 до 34 мас. %, где на внешней и внутренней поверхностях сплошной оболочки ценосфер наблюдается планарная кристаллизация муллита, которая должна обеспечить высокую гидростатическую прочность ценосфер (Рис. 3).

Для определения гелиевой проницаемости использовали узкие фракции ценосфер со сплошной оболочкой толщиной 2...3 мкм. Впервые показано, что коэффициент гелиевой проницаемости оболочки увеличивается более чем на три порядка при изменении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 25...30 мас. %. Линейный характер зависимости от содержания фазы муллита в оболочке, а также низкая энергия активации свидетельствуют о диффузии гелия по межфазным границам стекло-муллит. Важно отметить, что достигнутые значения проницаемости для ценосфер с высоким содержанием муллита на порядок превосходят значения для известных стеклянных мембран.

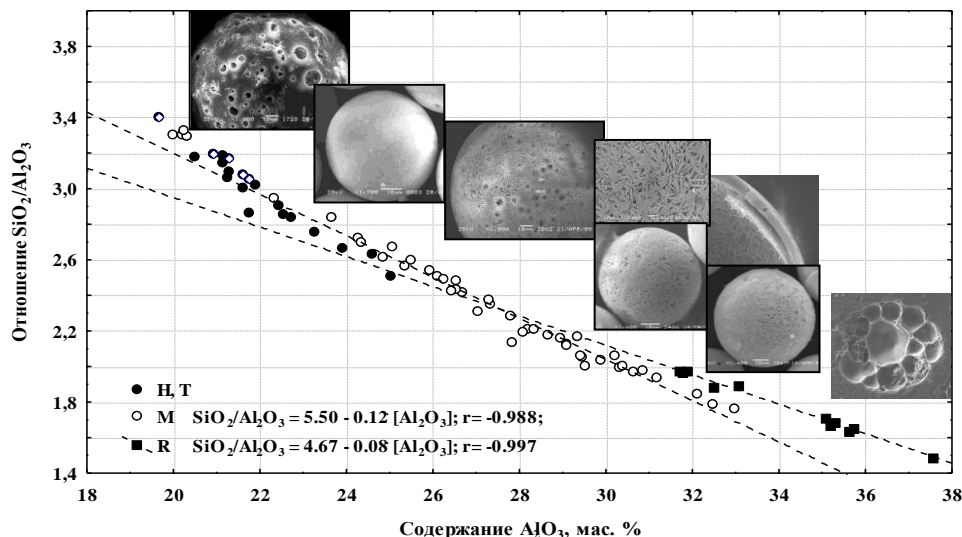


Рис. 3. Зависимость отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от содержания оксида алюминия и основные морфологические типы узких фракций ценосфер

### 3.3. Ценосферы и микросферические сорбенты на их основе— прекурсоры алюмосиликатных минералов

Разработанные методы стабилизации состава ценосфер позволили получить узкие фракции ценосфер постоянного состава с массовым отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,5\dots3,4$  (Рис.3) [3], соответствующим составам цеолитов, полевых шпатов и фельдшпатоидов. Близость макрокомпонентного состава узких фракций ценосфер к составу алюмосиликатных минералов позволяет рассматривать их в качестве прекурсоров минералоподобных форм окончателной изоляции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [11]. Предложена схема отверждения радиоактивных отходов с использованием ценосфер, основанная на сорбционном концентрировании радионуклидов в объеме сорбентов с их последующим включением в структуру минералоподобных фаз в результате термической обработки.

Разработаны различные инженерные формы микросферических сорбентов - цеолиты NaP1, NaX и NaA [12] для переработки нейтральных жидких отходов с низким солевым фоном, композитные сорбенты с добавкой молибдофосфата аммония (АМФ/ценосферы) для селективного извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из кислых отходов с высоким солевым фоном.

Проведено тестирование свойств цеолитного сорбента NaP1 в схеме очистки жидких нетехнологических отходов ФГУП «Горно-химический комбинат» (г. Железнодорожный, Красноярский край). Завершены стендовые испытания сорбента АМФ/ценосферы на радиохимическом заводе в Айдахо Фолс (США) и разработана схема процесса очистки высокосолевых кислых отходов от  $^{137}\text{Cs}$  [13].

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. **Компоненты** зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизильштейн, И.В. Дубов, А.Л. Шпицглюз, С.Г. Парада. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
2. **Vassilev S. V., Vassileva C. G.** Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations // *Fuel Process Technol.* 1996. V. 47. P. 261-280.
3. **Anshits N.N., Mikhailova O.A., Salanov A.N., Anshits A.G.** Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the com-

4. **Верецагин С.Н., Аншиц А.Г., Фоменко Е.В., Фомин В.М.** Особенности глубокой переработки природного газа Восточной Сибири // *Хим. интер. устойч. разв.* 2010. № 3. С. 249-259.
5. **Фоменко Е.В., Аншиц Н.Н., Панкова М.В., Соловьев Л.А., Верецагин С.Н., Аншиц А.Г., Фомин В.М.** Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных ценосфер // *ДАН.* 2010. Т. 435. № 5. С. 640-642.
6. **Пат. № 2375410 РФ.** С1 МПК С10G 11/04. Способ увеличения выхода дистиллятных фракций из тяжелых нефтей / Головкин А.К., Аншиц А.Г., Шаронова О.М., Дмитриев Д.Е., Копытов М.А.; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34. 5 с.
7. **Fomenko E.V., Kondratenko E.V., Sharonova O.M., Plekhanov V.P., Koshcheev S.V., Boronin A.I., Salanov A.N., Bajukov O.A., Anshits A.G.** Novel microdesign of oxidation catalysts. Part.2. Influence of fluorination on the catalytic properties of glass crystal microspheres // *Catal. Today.* 1998. V. 42. P. 273-277.
8. **Пат. РФ № 2407595.** Способ получения магнитных микросфер разных фракций из летучей золы тепловых станций / Шаронова О.М., Аншиц А.Г., Акимочкина Г.В., Петров М.И.; опубл. 27.12.2010. Бюлл. № 36. 9 с.
9. **Vassilev S.V., Vassileva C.G.** A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties and behavior // *Fuel.* 2007. V. 86. P. 1490-1512.
10. **Диаграммы** состояния силикатных систем / В.А. Торопов, В.И. Барзаковский, В.В. Лапин и др. Л.: Наука, 1972. 448 с.
11. **Пат. РФ № 2439726.** Способ иммобилизации радиоактивных отходов в минералоподобной матрице / Аншиц А.Г., Верецагина Т.А., Васильева Н.Г., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.В., Бондин В.В., Кривичкий Ю.Г., Крючек Д.М., Смирнов С.И.; опубл. 10.01.2012. Бюлл. № 1. 11 с.
12. **Верецагин С.Н., Верецагина Т.А., Шишкина Н.Н., Аншиц А.Г.** Получение микросферических цеолитов из стеклокристаллических ценосфер энергетических зол // *Хим. интер. устойч. разв.* 2008. №6. С. 519-527.
13. **Tranter T.J., Vereshchagina T.A., Utgikar V.** An inorganic microsphere composite for the selective removal of  $^{137}\text{Cesium}$  from acidic nuclear waste solutions. 2: Bench-scale column experiments, modeling, and preliminary process design // *Solv. Extrac.& Ion Exch.* 2009. V.27. №2. P. 219-243.

**А.Г. Аншиц, Н.Н. Аншиц, С.Н. Верещагин, Т.А. Верещагина, Е.В. Рабчевский, Е.В. Фоменко, О.М. Шаронова.** Новые функциональные материалы на основе железосиликатных микросфер летучих зол энерге-

тических углей. Материалы IV научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 19–20 апреля 2012 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2012. С. 94 – 97.