

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ОБОЛОЧКИ ГЛОБУЛ УЗКИХ ФРАКЦИЙ НЕМАГНИТНЫХ НЕПЕРФОРИРОВАННЫХ ЦЕНОСФЕР НИЗКОЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ

¹Михайлова О.А., ¹Роговенко Е.С., ¹Фоменко Е.В.

¹*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, e-mail: mikhaylovaolga@mail.ru.*

Из концентратов ценосфер от сжигания кузнецкого и экибастузского угля получены узкие фракции немагнитных неперфорированных ценосфер с низкой насыпной плотностью в интервале 0.26-0.37 г/см³ определенного химического и фазового состава с узким распределением глобул по размеру, толщине и пористости оболочки. Установлена взаимосвязь состава и строения оболочки глобул. Для узких фракций ценосфер кузнецкого угля с ростом содержания Al₂O₃ уменьшается средний диаметр частиц и толщина их оболочки, при этом наблюдается увеличение количество сфер со сплошной оболочкой и гладкой поверхностью. Для узких фракций ценосфер экибастузского угля установлена обратная зависимость: по мере роста содержания Al₂O₃ размер частиц, толщина и пористость их оболочки увеличивается, появляются пенные глобулы сетчатого строения.

Ключевые слова: ценосферы, узкая фракция, низкая насыпная плотность

COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE SHELL OF GLOBULES NON-MAGNETIC NON-PERFORATED CENOSPHERES NARROW FRACTIONS WITH LOW BULK DENSITY

¹Mikhaylova O.A., ¹Rogovenko E.S., ¹Fomenko E.V.

¹*Institute of Chemistry and Chemical Technology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, e-mail: mikhaylovaolga@mail.ru*

From cenosphere concentrates from Ekibastuz and Kuznetsk coal combustion narrow fractions of non-magnetic non-perforated cenospheres with a low bulk density in the range of 0.27-0.37 g/cm³ with certain chemical and phase composition with a narrow distribution of globules in size, thickness and porosity of the shell were obtained. The correlation of the composition and structure of the globule shells was found. For narrow fractions of cenospheres from Kuznetsk coal combustion the average particle diameter and the thickness of their shells decreases with the increase Al₂O₃ content while the increase of spheres with a solid shell and a smooth surface observed. An inverse relationship was established for narrow fractions of cenospheres from Ekibastuz coal combustion: the size of the globules, the thickness and porosity of their shells increases with the growth of Al₂O₃ content, the network structure globules are appear.

Keywords: cenospheres, narrow fraction, low bulk density

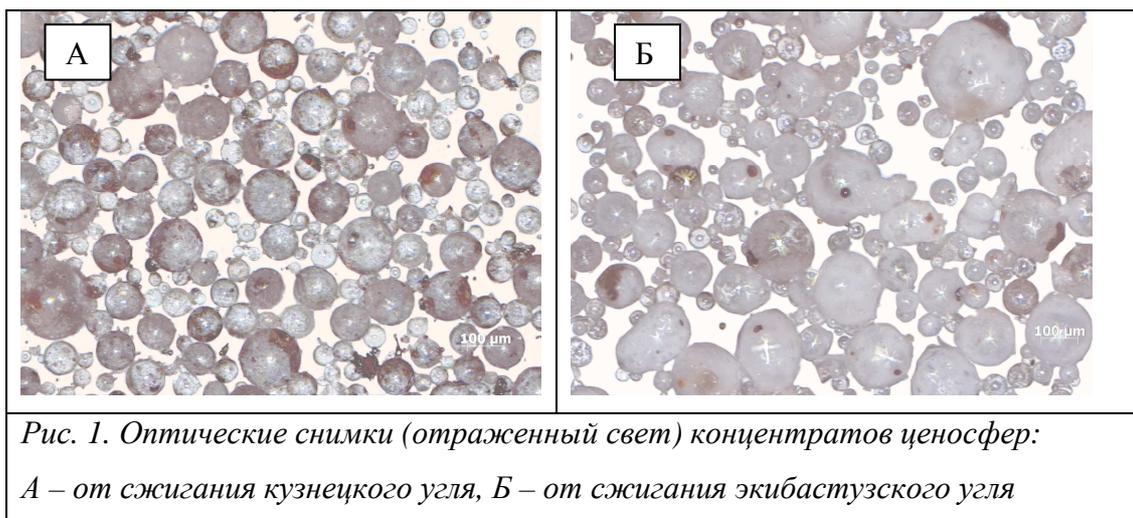
Потенциал ценосфер как основы новых функциональных материалов определяется возможностью стабилизации их состава и свойств, исходя из различий физических характеристик индивидуальных глобул. Известно несколько перспективных направлений в создании микросферических функциональных материалов на основе узких фракций ценосфер. Среди них микросферические сорбенты с цеолит/муллитной композитной оболочкой [10], сенсоризаторы промышленных эмульсионных взрывчатых веществ [1], полифункциональные пористые материалы для обращения с жидкими радиоактивными отходами [6], сорбенты [9], магнитоуправляемые капсулированные рН-чувствительные спиновые зонды для исследования биологических объектов [4], микросферические мембраны для выделения гелия [3], металлокомпозитные синтактные пены [8]. В каждом случае использования ценосфер для получения функциональных материалов с

прогнозируемыми свойствами необходимым условием является определенный химический, фазовый состав и строение оболочки глобул. Выделение узких фракций немагнитных неперфорированных ценосфер низкой насыпной плотности позволяет получить морфологически более однородные продукты [5].

Целью работы являлось получение узких фракций немагнитных неперфорированных ценосфер низкой насыпной плотности и их характеристика комплексом физико-химических методов, включающих методы оптической микроскопии, химического и рентгенофазового анализа.

Материалы и методы

В качестве сырья для получения узких фракций немагнитных неперфорированных ценосфер низкой насыпной плотности использовали концентраты ценосфер летучих зол от пылевидного сжигания каменного кузнецкого угля и каменного экибастузского угля, для которых значения насыпной плотности составляли 0.36 и 0.43 г/см³, соответственно. Оптические снимки концентратов ценосфер, наглядно демонстрирующие их неоднородность, представлены на рисунке 1.



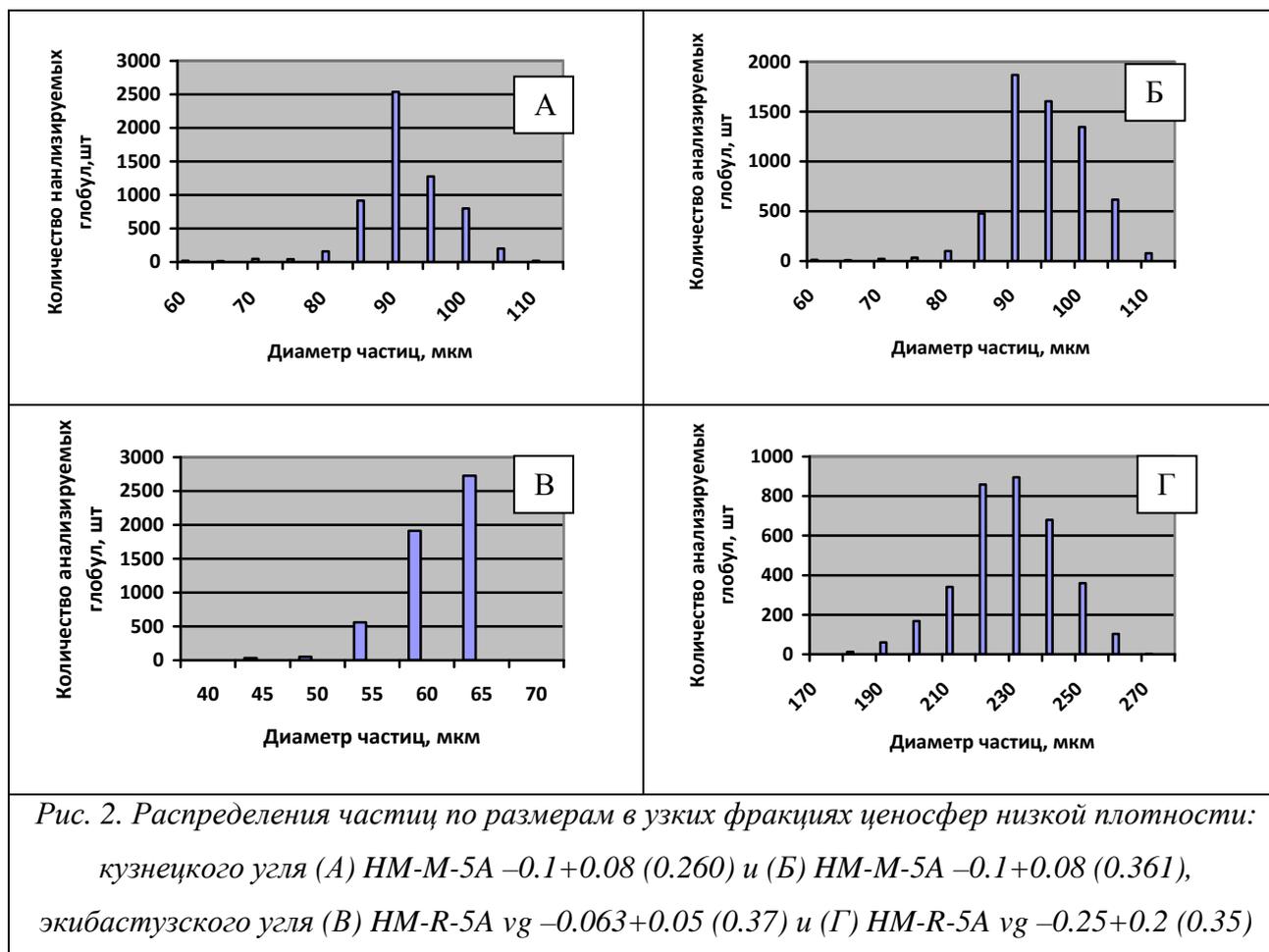
Получение узких фракций ценосфер из концентрата ценосфер от сжигания каменного кузнецкого угля осуществляли следующим образом: на первой стадии концентрат подвергали «сухой» магнитной сепарации с использованием электромагнитного сепаратора марки 138Т (ТУ 24-8-1054-77) при напряженности магнитного поля 10.55 Кэ. Из полученной немагнитной составляющей методом гранулометрической классификации с помощью вибрационной установки ВП-С/220 на стандартных ситах с размерами ячейки 0.1 и 0.08 мм выделяли узкую фракцию, которую затем подвергали дополнительному аэродинамическому разделению по плотности в восходящем потоке воздуха. Аэродинамическое разделение проводили по методике [2], основанной на уносе частиц определенной плотности и размера движущимся с заданной скоростью потоком воздуха.

В случае получения узких фракций ценосфер из концентрата ценосфер от сжигания каменного экибастузского угля на первой стадии использовали магнитную сепарацию при напряженности магнитного поля 10.55 Кэ. Из полученного немагнитного продукта разделением по плотности в гексане выделяли составляющую с пониженной насыпной плотностью 0.38 г/см^3 , которую затем подвергали гранулометрическому разделению на фракции размером $-0.25+0.2$, $-0.2+0.16$, $-0.16+0.125$, $-0.125+0.1$, $-0.1+0.08$, $-0.08+0.071$, $-0.071+0.063$, $-0.063+0.05$ мм. Для отделения перфорированных глобул, а также осколков, образующихся на стадиях магнитной и гранулометрической сепарации, полученные узкие фракции немагнитных ценосфер кузнецкого и экибастузского угля подвергали дополнительному гидростатическому разделению после предварительного вакуумирования.

Для каждой узкой фракции ценосфер были определены насыпная плотность, распределение частиц по размеру, средний диаметр глобул и толщина их оболочки, химический и фазовый составы, а также содержание глобул определенного морфологического типа. Эти параметры представляют собой определенные критерии применимости узких фракций ценосфер в качестве основы функциональных материалов для конкретных приложений. Подробные методики определения этих параметров, включая контроль чистоты выделенных фракций, приведены в работе [7].

Обсуждение результатов

Из концентрата ценосфер от сжигания каменного кузнецкого угля были получены фракции немагнитных неперфорированных ценосфер с насыпной плотностью $0.26-0.36 \text{ г/см}^3$ с узким распределением глобул по размеру (рис. 2) со средним диаметром $90-93 \text{ мкм}$. Толщина оболочки полученных узких фракций ценосфер растет от 2.8 до 4.2 мкм и сопровождается увеличением ее пористости (табл. 1). Из концентрата ценосфер от сжигания каменного экибастузского угля были получены фракции неперфорированных ценосфер с насыпной плотностью в интервале $0.34-0.37 \text{ г/см}^3$ с узким распределением глобул по размеру (рис. 2) со средним диаметром в интервале $60-225 \text{ мкм}$. Толщина оболочки полученных ценосфер изменяется от 2.8 до 9.8 мкм . С ростом среднего диаметра глобул и увеличением толщины их оболочки пористость оболочки ценосфер увеличивается (табл. 1), появляются пенные глобулы сетчатого строения.



Исследования химического, фазового состава и строения оболочки полученных узких фракций показали, что по химическому составу выделенные фракции ценосфер представляют собой многокомпонентную систему $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O-SO_3-MnO-P_2O_5$ (табл. 2). Содержание основных макрокомпонентов для узких фракций концентрата ценосфер от сжигания кузнецкого угля составляет: Al_2O_3 от 27.77 до 30.85 и SiO_2 от 62.58 до 64.12 мас. %; для узких фракций концентрата ценосфер от сжигания экибастузского угля: Al_2O_3 от 34.65 до 38.42 и SiO_2 от 57.24 до 60.80 мас. %. Для всех полученных фракций характерно стабильно низкое содержание Fe_2O_3 от 1 до 2 мас. % и практически постоянное содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Установлено, что алюмосиликатные компоненты состава узких фракций ценосфер связаны общими уравнениями регрессии $[SiO_2]=78.4-0.5 \cdot [Al_2O_3]$ с коэффициентом корреляции -0.97 и $[SiO_2]/[Al_2O_3]=4.27-0.1 \cdot [Al_2O_3]$ с коэффициентом корреляции -0.99 . Фазовый состав (табл. 3) выделенных узких фракций ценосфер кузнецкого угля включает 84-90 мас. % стеклофазы и кристаллические фазы: муллит в количестве 8-14 мас. %, кварц – 2-2.3 мас. %, а также фазу кальцита, присутствующую в виде примесей на уровне 0.3-0.5 мас. %. По сравнению с ними узкие фракции концентрата ценосфер экибастузского угля характеризуются меньшими значениями содержания стеклофазы – 56-69 мас. %, бóльшими значениями содержания фазы

муллита – 30-42 мас. % и меньшими значениями содержания фазы кварца – 1-1.5 мас. %; фаза кальцита присутствует на уровне 0.1-0.4 мас. %. Установлено, что с увеличением содержания Al_2O_3 содержание фазы муллита в узких фракциях обоих сырьевых источников монотонно увеличивается (табл. 2, 3).

Таблица 1

Физические характеристики узких фракций ценосфер и содержание в них глобул определенного морфологического типа.

Наименование образца	Физические характеристики			Морфологические типы ценосфер, %			
	Насыпная плотность, г/см ³	Средний диаметр, мкм	Толщина оболочки, мкм	Пенистые ценосферы	Сплошная оболочка и гладкая поверхность	Пористая оболочка и гладкая поверхность	Пористая оболочка и рельефная поверхность
Узкие фракции концентрата ценосфер от сжигания кузнецкого угля							
НМ-М-5А –0.1+0.08 (0.260)	0.26	90	2.8	0	65	31	4
НМ-М-5А –0.1+0.08 (0.303)	0.30	91	3.4	0	59	33	8
НМ-М-5А –0.1+0.08 (0.323)	0.32	92	3.7	0	47	44	9
НМ-М-5А –0.1+0.08 (0.361)	0.36	93	4.2	0	37	60	3
Узкие фракции концентрата ценосфер от сжигания экибастузского угля							
НМ-R-5А vg –0.063+0.05	0.37	60	2.8	0	31	64	5
НМ-R-5А vg –0.071+0.063	0.37	69	3.2	1	30	63	7
НМ-R-5А vg –0.080+0.071	0.37	78	3.6	2	11	86	1
НМ-R-5А vg –0.1+0.08	0.34	93	3.9	5	14	79	2
НМ-R-5А vg –0.125+0.1	0.36	115	5.2	11	9	80	0
НМ-R-5А vg –0.16+0.125	0.35	143	6.3	27	4	69	1
НМ-R-5А vg –0.2+0.16	0.34	181	7.6	35	3	62	1
НМ-R-5А vg –0.25+0.2	0.35	225	9.8	61	1	38	0

Изучение взаимосвязи химического состава и морфологии глобул показало, что для узких фракций ценосфер кузнецкого угля увеличение доли Al_2O_3 сопровождается уменьшением среднего диаметра и толщины оболочки, тогда как для узких фракций ценосфер экибастузского угля установлена обратная зависимость: с ростом содержания Al_2O_3 средний диаметр частиц и толщина их оболочки увеличивается (табл. 1, 2). С

использованием оптической микроскопии в полученных узких фракциях идентифицированы основные морфологические типы ценосфер и определено их содержание (табл. 1).

Таблица 2

Химический состав узких фракций ценосфер

Наименование образца	Содержание, мас. %											
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Узкие фракции концентрата ценосфер от сжигания кузнецкого угля												
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.260)	0.14	64.12	30.85	1.92	1.52	1.62	0.33	0.40	2.24	0.04	0.06	1.98
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.303)	0.12	62.58	28.94	2.14	1.58	1.70	0.30	0.40	2.32	0.03	0.08	2.16
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.323)	0.10	62.66	28.32	2.18	1.47	1.68	0.36	0.50	2.66	0.04	0.075	2.21
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.361)	–	63.55	27.77	2.05	1.51	1.74	0.38	0.42	2.24	0.03	0.08	2.29
Узкие фракции концентрата ценосфер от сжигания экибастузского угля												
HM-R-5A vg -0.063+0.05	0.14	60.80	34.65	1.02	1.02	1.12	0.10	0.31	0.51	0.06	0.10	1.75
HM-R-5A vg -0.071+0.063	0.20	57.80	36.37	1.25	1.24	0.88	0.08	0.56	0.68	0.08	–	1.57
HM-R-5A vg -0.080+0.071	0.28	58.18	37.45	1.10	1.13	0.72	0.06	0.56	0.58	0.09	–	1.55
HM-R-5A vg -0.1+0.08	0.06	59.04	36.88	1.09	1.02	1.12	0.07	0.37	0.53	0.05	0.08	1.60
HM-R-5A vg -0.125+0.1	0.12	58.28	37.15	1.10	1.24	1.04	0.09	0.40	0.52	0.07	0.06	1.57
HM-R-5A vg -0.16+0.125	0.14	57.28	38.01	1.17	1.24	1.28	0.14	0.37	0.46	0.05	0.08	1.51
HM-R-5A vg -0.2+0.16	0.14	57.24	38.21	1.42	1.36	1.20	0.06	0.39	0.42	0.07	0.10	1.50
HM-R-5A vg -0.25+0.2	0.12	57.30	38.42	1.03	1.24	1.23	0.09	0.36	0.50	0.07	0.09	1.49

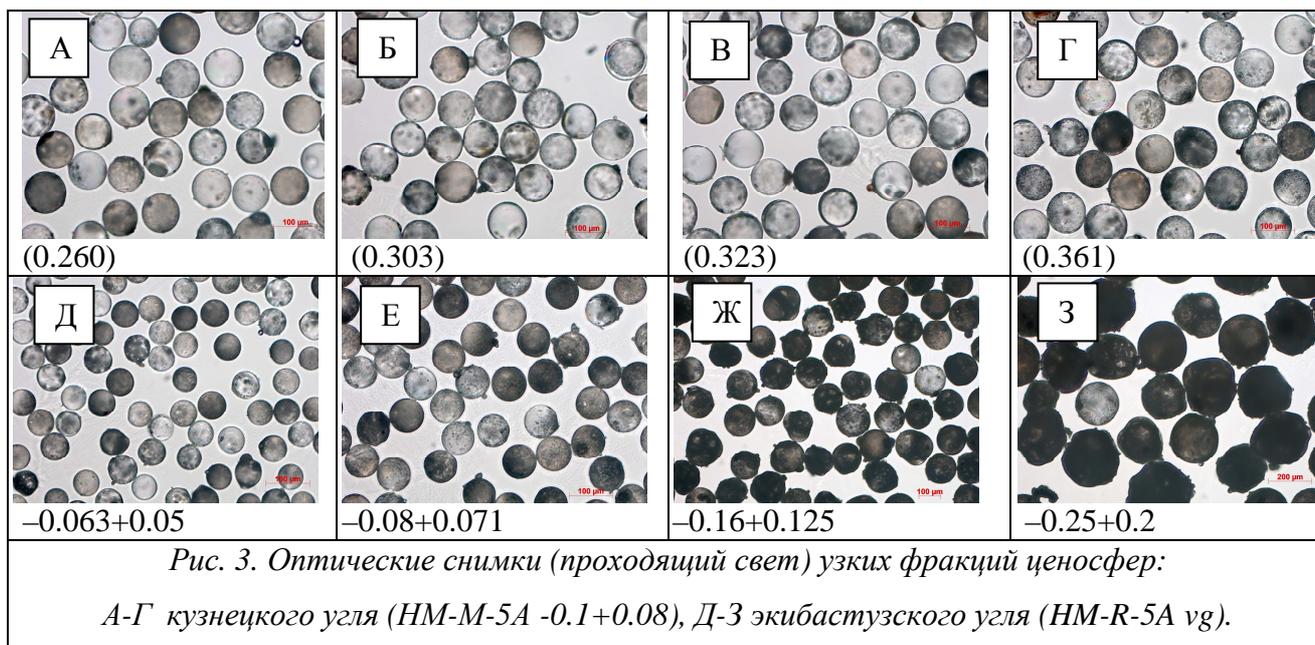
Таблица 3

Фазовый состав узких фракций ценосфер

Наименование образца	*Содержание фазы, мас. %			
	Стеклофаза	Муллит	Кварц	Кальцит
Узкие фракции концентрата ценосфер от сжигания кузнецкого угля				
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.260)	83.8	13.7	2.0	0.5
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.303)	86.4	11.0	2.2	0.4
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.323)	87.4	10.0	2.3	0.3
HM-M-5A -0.1+0.08 (0.361)	89.5	8.1	2.1	0.3
Узкие фракции концентрата ценосфер от сжигания экибастузского угля				
HM-R-5A vg -0.063+0.05	68.9	29.8	1.2	0.1
HM-R-5A vg -0.071+0.063	59.4	38.9	1.2	0.4
HM-R-5A vg -0.080+0.071	62.1	36.8	1.0	0.2
HM-R-5A vg -0.1+0.08	62.1	36.6	1.1	0.2
HM-R-5A vg -0.125+0.1	58.8	39.8	1.3	0.2
HM-R-5A vg -0.16+0.125	58.1	40.2	1.6	0.1
HM-R-5A vg -0.2+0.16	57.4	41.1	1.4	0.1
HM-R-5A vg -0.25+0.2	56.1	42.2	1.5	0.1

**Авторы выражают благодарность Л.А. Соловьеву за проведение количественного рентгенофазового анализа узких фракций ценосфер*

В узких фракциях ценосфер кузнецкого угля количество сфер со сплошной оболочкой и гладкой поверхностью увеличивается с ростом содержания Al_2O_3 (рис.3 А-Г). В узких фракциях ценосфер экибастузского угля (рис.3 Д-З) с ростом содержания Al_2O_3 наблюдается увеличение количества частиц с пористой оболочкой (табл. 1, 2), появляются пенистые глобулы.



Заключение

Таким образом, из концентратов ценосфер летучих зол от сжигания разных типов углей выделены и охарактеризованы фракции немагнитных неперфорированных ценосфер низкой насыпной плотности с узким распределением глобул по размеру, толщине и пористости стеклокристаллической оболочки. В узких фракциях ценосфер экибастузских углей обнаружены пенистые глобулы сетчатого строения, доля которых растет с ростом диаметра частиц и содержания Al_2O_3 . В узких фракциях ценосфер кузнецких углей глобул сетчатого строения не обнаружено.

Для узких фракций ценосфер кузнецкого угля с ростом содержания Al_2O_3 уменьшается средний диаметр частиц и толщина их оболочки, при этом наблюдается увеличение количества сфер со сплошной оболочкой и гладкой поверхностью. Для узких фракций ценосфер экибастузского угля установлена обратная зависимость: с ростом содержания Al_2O_3 средний диаметр глобул и толщина их оболочки увеличивается, также растет доля частиц с пористой оболочкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-31471).

Список литературы

1. Аншиц А.Г. Скорость детонации эмульсионных взрывчатых веществ с ценосферами / А.Г. Аншиц, Н.Н. Аншиц, А.А. Дерibas и др. // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т.41, №5. – С. 119-127.
2. Верещагин С.Н., Куртеева Л.И., Аншиц А.Г. Содержание частиц различного размера и плотности в концентратах ценосфер летучих зол от сжигания углей Кузнецкого бассейна // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т.16, №5. – С. 529-536
3. Фоменко Е.В. Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных ценосфер / Е.В. Фоменко, Н.Н. Аншиц, М.В. Панкова и др. // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 435, №5. – С. 640-642.
4. Фоменко Е.В. Нанесенные рН-чувствительные спиновые зонды на основе перфорированных ценосфер / Е.В. Фоменко, А.А. Бобко, А.Н. Саланов и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2008. - № 3. – С. 482-487.
5. Anshits, N. N. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia) / N.N. Anshits, O.A. Mikhailova, A.N. Salanov, et al. //Fuel. – 2010. – Vol. 89. – P. 1849-1862.
6. Anshits N.N. Composition, morphology, properties of coal fly ash microspheres and their application for conditioning liquid radioactive waste / N.N. Anshits, A.N. Salanov, T.A. Vereshchagina, et al. // Int. J. Nuclear Eng. Sci. Technol. – 2006. – Vol.2, №1/2. – P. 8-24.
7. Fomenko E.V. Compositions and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk coal / E.V. Fomenko, N.N. Anshits, L.A. Solovyov, et al. // Energy Fuels. – 2013. – V. 27. - N. 9. – P. 5440-5448.
8. Rohatgi P.K. Compressive characteristics of A356/fly ash cenosphere composites synthesized by pressure infiltration technique / P.K. Rohatgi, J.K. Kim, N. Gupta, et al. // Composites Part A. – 2006. – Vol. 37. – P. 430-437
9. Tranter T.J., Vereshchagina T.A., Utgikar V. An inorganic microsphere composite for the selective removal of ¹³⁷cesium from acidic nuclear waste solutions. 1: Equilibrium capacity and kinetic properties of the sorbent // Solvent. Extr. Ion Exch. – 2009. – Vol.27, №2. – P. 199-218.
10. Vereshchagina T.A. One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell by direct conversion of coal fly ash cenospheres / T.A. Vereshchagina, S.N. Vereshchagin, N.N. Shishkina, et al. // Microporous Mesoporous Mater. – 2013. – Vol. 169. – P. 207-211.

Рецензенты:

Белоусова Н.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Metallургии цветных металлов
Сибирского федерального университета, г. Красноярск;

Брагин В.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Обогащения полезных ископаемых
Сибирского федерального университета, г. Красноярск.