

Научная статья
УДК 662.73, 662.613
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.036

АЭРОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР PM_{10} ИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Елена Викторовна Фоменко¹, Галина Валерьевна Акимочкина²,
Александра Сергеевна Гареева³, Александр Георгиевич Аншиц⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия*

^{3, 4}*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

¹*fom@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0929-807X>*

²*agv3107@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3078-0269>*

³*qwerty6998@list.ru*

⁴*anshits@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5259-0319>*

Аннотация

Приведены результаты аэродинамического выделения фракций дисперсных микросфер, относящихся к экологически опасным взвешенным веществам PM_{10} , из летучей золы от сжигания бурых углей. Показано, что дисперсные зольные отходы потенциально пригодны для создания керамических материалов различного назначения, которые по своим характеристикам не уступают известным аналогам.

Ключевые слова:

аэродинамическая классификация, летучая зола, дисперсные микросферы, PM_{10} , керамические материалы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда науки № 22-27-20039. <https://rscf.ru/project/22-27-20039/>.

Для цитирования:

Аэродинамическое выделение дисперсных микросфер PM_{10} из энергетических зол от сжигания бурых углей и получение новых керамических материалов на их основе / Е. В. Фоменко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 213–219. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.036

Original article

AERODYNAMIC SEPARATION OF PM_{10} DISPERSED MICROSPHERES FROM FLY ASH OF LIGNITE COMBUSTION AND PRODUCTION OF NEW CERAMIC MATERIALS

Elena V. Fomenko¹, Galina V. Akimochkina², Alexandra S. Gareeva³, Alexander G. Anshits⁴

^{1, 2, 3, 4}*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center*

“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”, Krasnoyarsk, Russia

^{3, 4}*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

¹*fom@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0929-807X>*

²*agv3107@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3078-0269>*

³*qwerty6998@list.ru*

⁴*anshits@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5259-0319>*

Abstract

The paper presents results of aerodynamic separation of dispersed microsphere fractions related to environmentally hazardous particular matter PM_{10} from fly ash after lignite combustion. It is shown that dispersed fly ash is potentially suitable for the formation of ceramic materials for various purposes, which, in terms of their characteristics, are not inferior to known analogues.

Keywords:

aerodynamic classification, fly ash, dispersed microspheres, PM_{10} , ceramic materials

Acknowledgments:

the article was supported by the Russian Science Foundation and the Krasnoyarsk Regional Science Foundation No. 22-27-20039. <https://rscf.ru/project/22-27-20039/>.

For citation:

Aerodynamic separation of PM_{10} dispersed microspheres from fly ash of lignite combustion and production of new ceramic materials / E. V. Fomenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 213–219. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.036

Введение

В настоящее время угольные электростанции обеспечивают 37 % электроэнергии в мире; согласно данным Международного энергетического агентства уголь сохранит позицию крупнейшего источника мировой электроэнергии, производя не менее 22 % вплоть до 2040 г. [1]. В процессе сжигания угля на предприятиях тепловой энергетики ежегодно образуется около 750 млн т летучих зол [2], для которых общий мировой уровень утилизации не превышает 25 % [3]. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40 % дисперсных частиц размером < 10 мкм [4], относящихся к антропогенным загрязнителям атмосферы — взвешенным веществам PM_{10} , включая особо опасные частицы-аэрозоли $PM_{2.5}$. Значительное сокращение объемов зольных отходов и экологически опасных дисперсных частиц становится возможным за счет вовлечения в переработку микросфер размером < 10 мкм, которые потенциально пригодны для получения материалов с улучшенными свойствами, в том числе керамических материалов различного назначения [5, 6]. Размер частиц исходного сырья является ключевой технологической переменной в керамическом производстве, определяя, наряду с составом, микроструктуру и свойства образующихся материалов. Получение материалов с добавленной стоимостью только из зольных отходов, исключая энергоемкую стадию размола исходного сырья, представляет особый интерес как с экономической, так и с экологической точки зрения [7].

В Красноярском крае, на территории которого расположен один из крупнейших в мире Канско-Ачинский угольный бассейн, взвешенные вещества находятся среди приоритетных загрязняющих примесей региона, а предприятия топливно-энергетического комплекса входят в список основных источников их выбросов в окружающую среду [8]. Летучие золы от пылевидного сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна согласно классификации по стандарту ASTM C618 [9] относятся к классу C — высококальциевые: суммарное содержание SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 50–70 %, CaO — от 8 до 30 %. Система $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ обладает широким потенциалом для синтеза керамических материалов [10], а золы класса C, благодаря принадлежности по составу к этой системе, могут быть использованы в качестве сырья для многотоннажного производства керамических строительных материалов: облегченного кирпича [11], керамической плитки [12, 13] и стеновых изделий [14].

Цель данной работы — выделение из летучей золы от сжигания бурых углей фракций дисперсных микросфер PM_{10} , получение на их основе керамических материалов и определение их характеристик.

Результаты

В качестве сырья для выделения фракций дисперсных микросфер использовали золу-унос от пылевидного сжигания бурого угля марки Б2 Ирша-Бородинского разреза Канско-Ачинского угольного бассейна, которую отбирали из 4-го поля электрофильтра в системе золоулавливания Красноярской ТЭЦ-2. Выделение однородных фракций дисперсных микросфер с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками и узким распределением глобул по размеру осуществлялось с использованием метода аэродинамического разделения, реализованного на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (Nosokawa ALPINE, Германия). Технологическая схема разделения включала две последовательных стадии аэродинамической классификации (рис. 1): на I стадии вся зола была разделена на 9 фракций со средним диаметром частиц от 1 до 36 мкм; на II стадии 5 фракций подвергались дополнительному разделению, которое позволило уменьшить в их составе количество мелких глобул на 8–11 %.

В результате комбинации различных режимов аэродинамического разделения скорость воздушного потока классификатора варьировалась в интервале от 40 до 50 м³/ч, частота вращения ротора — от 4 000 до 21 950 мин⁻¹, скорость вращения шнекового дозатора — от 10 до 22 мин⁻¹, масса партий золы — от 1 до 2 кг, были выделены фракции дисперсных микросфер со средним диаметром от 1 до 10 мкм, относящиеся к экологически опасным взвешенным частицам PM_{10} . Значение d_{cp} указано цифрой в маркировке полученных фракций (рис. 1). Подробно схема аэродинамического разделения летучей золы от сжигания бурого угля с обоснованием определенных режимов лабораторного классификатора, обеспечивающих получение целевых фракций требуемых размеров, рассмотрена в работе [15].

Распределение частиц по размеру исходной золы характеризуется широким диапазоном от 0,1 до 25 мкм со следующими параметрами: $d_{cp} = 5$ мкм и $d_{90} = 14$ мкм (рис. 2, а). На рис. 3, а представлен СЭМ-снимок исходной золы, отражающий вариацию размеров частиц и их морфологию. Распределения частиц по размерам выделенных фракций демонстрируют узкие диапазоны (рис. 2, б–е): d_{cp} — 1, 2, 3, 4 и 10 мкм, d_{90} — 3, 4, 5, 9 и 16 мкм. Из РЭМ-снимков фракций видно (рис. 3, б–е), что абсолютное большинство частиц имеет сферическую форму с различным рельефом поверхности. С увеличением размера фракции количество микросфер с рельефной поверхностью заметно увеличивается.

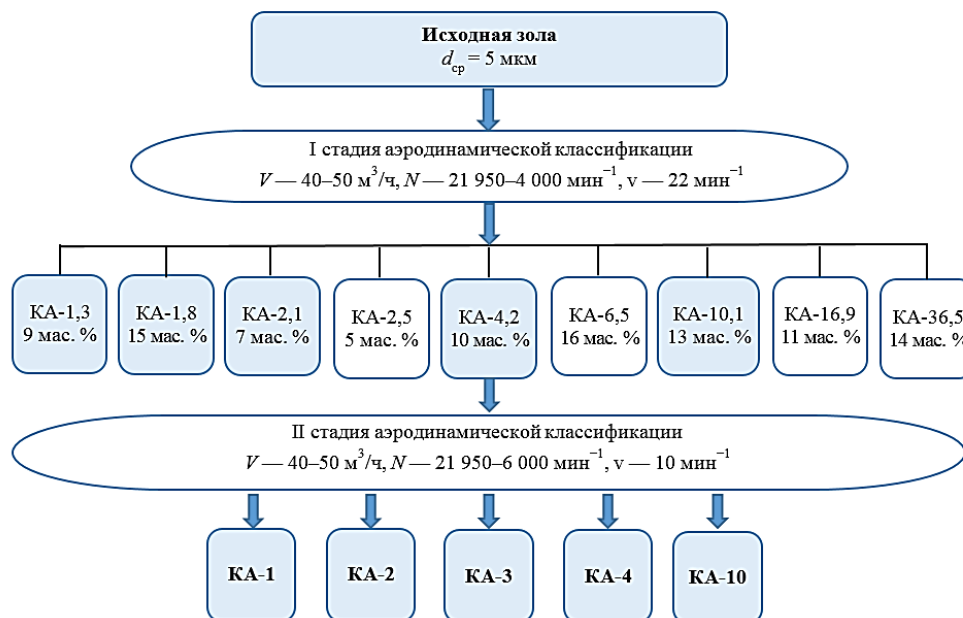


Рис. 1. Технологическая схема выделения дисперсных фракций из летучей золы от сжигания бурого угля

Химический состав фракций дисперсных микросфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия и серы, а также потери при прокаливании, был определен методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-2019. Установлено, что содержание основных макрокомпонентов составляет (мас. %): CaO — 31–39, SiO₂ — 14–31, Fe₂O₃ — 11–14, Al₂O₃ — 7–9, MgO — 8–9, SO₃ — 2–10.

На примере узкой фракции дисперсных микросфер с $d_{cp} = 3$ мкм показана принципиальная возможность получения керамических материалов с различными характеристиками. Получение образцов керамики осуществляли методом компактирования порошковых материалов путем холодного статического одноосного прессования с последующим высокотемпературным обжигом [16]. При давлении 50 МПа в закрытой жесткой пресс-форме без добавок и связующих были получены таблетки цилиндрической формы высотой 8–12 мм и диаметром 16 мм. Перед спеканием в муфеле спрессованные образцы сушили при температуре 90 °С в течение 2 ч для удаления влаги. Обжиг в муфельной печи проводили при температуре 1000, 1100 и 1200 °С с выдержкой в течение 3 ч. На рис. 4 приведены снимки исходной навески зольной фракции КА-3, используемой для получения таблеток керамических материалов, и образцы, полученные после обжига при различных температурах. Для полученных образцов были определены следующие характеристики (таблица): 1) коэффициент спекания: $k_{сп} = V_2 / V_1$ — безразмерная величина, определяемая отношением объема образца после прокаливания ($V_2 = \pi r_2^2 h_2$) к объему спрессованного образца ($V_1 = \pi r_1^2 h_1$); 2) кажущаяся плотность (г/см³): определяется как отношение массы образца (г) к его общему объему (см³) согласно ГОСТ 7025-91; 3) линейная усадка (%): изменение высоты (Δh) и диаметра (Δd) свежесформованного образца в результате сушки и обжига; 4) водопоглощение (%): характеризует способность материала впитывать и удерживать в порах и капиллярах влагу, определяется по отношению массы воды, поглощенной образцом при вакуумировании, к массе исходного образца согласно ГОСТ 7025-91; 5) открытая пористость (%): отношение объема доступных пор в образце к его общему объему, объем доступных пор определяется

путем водонасыщения материала согласно ГОСТ 2409-2014; 6) предел прочности при сжатии (МПа): $\sigma_{сж} = F / S$ — напряжение, соответствующее сжимающей нагрузке, при которой происходит разрушение испытуемого образца. Рассчитывается как отношение разрушающей нагрузки F (Н) к площади поперечного сечения образца S (мм²) согласно ГОСТ 24409-80. Значение F определялось на лабораторном гидравлическом прессе (Carver #4350, США), $S = 2Rh$.

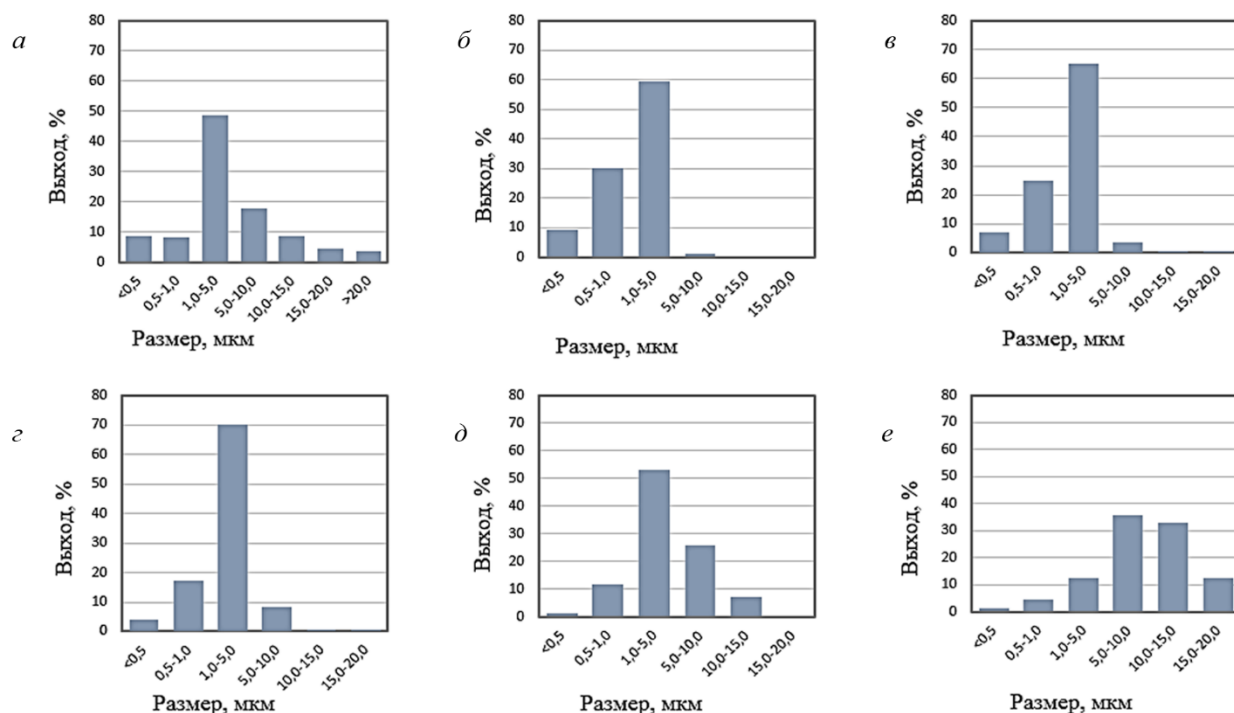


Рис. 2. Распределения частиц по размеру исходной золы (а) и фракций дисперсных микросфер: КА-1 (б); КА-2 (в); КА-3 (г); КА-4 (д) и КА-10 (е)

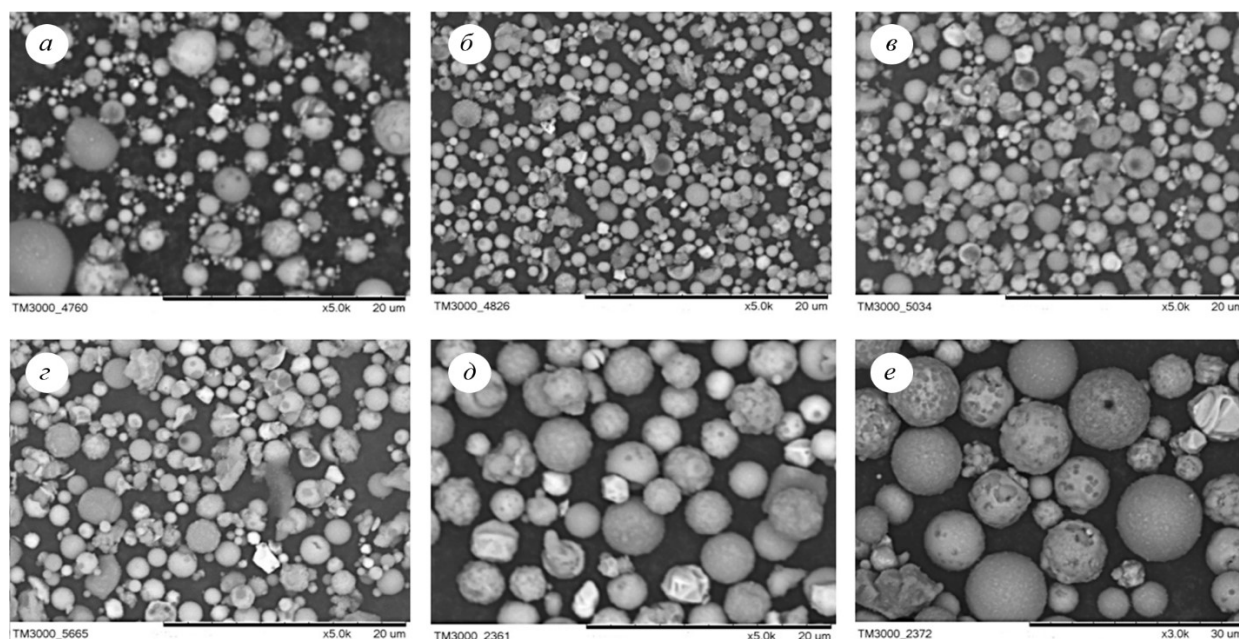


Рис. 3. РЭМ-снимки исходной золы (а) и фракций дисперсных микросфер: КА-1 (б); КА-2 (в); КА-3 (г); КА-4 (д) и КА-10 (е)



Рис. 4. Внешний вид исходной навески $2,7 \pm 0,2$ г зольной фракции КА-3, используемой для получения таблеток керамических материалов (а), и образцы, полученные при различных температурах обжига (б)

Характеристики керамических материалов на основе фракции дисперсных микросфер КА-3

Характеристика	Показатель после термообработки		
	1000 °C	1100 °C	1200 °C
Коэффициент спекания	1,12	0,89	0,55
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,23	1,62	2,48
Линейная усадка, %			
высота цилиндра	0	–11,1	–16,7
диаметр цилиндра	6,2	0	–18,8
Водопоглощение, %	48,8	22,2	10,6
Открытая пористость, %	26,9	26,7	25,0
Предел прочности при сжатии, МПа	5,0	13,6	81,7

Установлено, что с увеличением температуры спекания зольной фракции с 1000 до 1200 °C значение кажущейся плотности полученных керамических материалов увеличивается вдвое, водопоглощение уменьшается почти в 5 раз, а предел прочности при сжатии увеличивается в 16 раз (см. таблицу). По своим характеристикам керамические материалы, полученные на основе фракции дисперсных микросфер без добавок, не уступают образцам керамических строительных материалов [11–14].

Таким образом, выделенные из золы-уноса от пылевидного сжигания бурых углей фракции дисперсных микросфер РМ₁₀ потенциально пригодны для создания керамических материалов различного назначения, а возможность использования однородного сырья положительным образом сказывается на свойствах материалов.

Выводы

Выполнено аэродинамическое выделение фракций дисперсных микросфер, относящихся к экологически опасным взвешенным веществам РМ₁₀, из летучей золы от сжигания бурых углей. Из узкой фракции микросфер с $d_{cp} = 3$ мкм методом компактирования с последующим высокотемпературным обжигом при 1000, 1100 и 1200 °C получены образцы керамических материалов с кажущейся плотностью 1,23, 1,62 и 2,48 г/см³, водопоглощением — 48,8, 22,2 и 10,6 %, прочностью при сжатии — 5,0, 13,6 и 81,7 МПа соответственно.

Список источников

1. <https://www.worldcoal.org/coal-facts/coal-electricity/> (дата обращения: 15.12.2022).
2. Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash, Earth-Science Reviews. 2015. V. 141. P. 105–121.
3. Belviso C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. Progress in Energy and Combustion Science. 2018. V. 65. P. 109–135.
4. Moreno N., Querol X., Andrés J. M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. Fuel. 2005. V. 84, No. 11. P. 1351–1363.

5. Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology*. 2014. V. 30, No. 12. P. 1208–1212.
6. Balapour M., Thway T., Rao R., Moser N., Garboczi E. J., Hsuan Y. G., Farnam Y. A thermodynamics-guided framework to design lightweight aggregate from waste coal combustion fly ash. *Resources, Conservation & Recycling*. 2022. V. 178. P. 106050.
7. Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 153, No. 1. P. 418–425.
8. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2020 году». Красноярск. 2021. URL: http://www.mpr.krskstate.ru/dat/bin/art_attach/17690_gosdoklad_2020.pdf
9. ASTM standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete (C618-05) Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates. V. 04.02, American Society for Testing Materials (2005).
10. Wang S., Zhang C., Chen J., Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. V. 30, No. 12. P. 1208–1212.
11. Sokolar R., Nguyen M. Influence of Class C Fly Ash on the Properties of Plastic Clay and Fired Brick Body. *Mater. Tehnol.* 2020. V. 54. P. 107–111.
12. Biffi G. Book for the Production of Ceramic Tiles, 1st ed.; Gruppo Editoriale: Faenza, Italy. 2003.
13. Zimmer A., Bergmann C. P. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Manag.* 2007. V. 27. P. 59–68.
14. Патент RU № 2086517 C1 Тацки Л. Н., Лохова Н. А., Гершанович Г. Л., Сеничак Е. Б. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий. 10.08.1997.
15. Akimochkina G. V., Rogovenko E. S., Gareeva A. S., Fomenko E. V. Aerodynamic separation of dispersed microspheres PM_{2.5}, PM₁₀ from fly ash of lignite combustion for production of new materials. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2022. V. 15, No. 3. P. 387–397.
16. Glass S. J., Ewsuk K. G. Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin*. 1997. V. 22, No. 12. P. 24–28.

References

1. Available at: <https://www.worldcoal.org/coal-facts/coal-electricity/> (accessed: 15.12.2022).
2. Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 2015, vol. 141, pp. 105–121.
3. Belviso C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, vol. 65, pp. 109–135.
4. Moreno N., Querol X., Andrés J. M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 2005, vol. 84, no. 11, pp. 1351–1363.
5. Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology*, 2014, vol. 30, no. 12, pp. 1208–1212.
6. Balapour M., Thway T., Rao R., Moser N., Garboczi E. J., Hsuan Y. G., Farnam Y. A thermodynamics-guided framework to design lightweight aggregate from waste coal combustion fly ash. *Resources, Conservation & Recycling*, 2022, vol. 178, pp. 106050.
7. Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, no. 1, pp. 418–425.
8. Gosudarstvennyj doklad “O sostoyanii i ohrane okruzhayushchej sredy v Krasnoyarskom krae v 2020 godu” [State report “On the state and protection of the environment in the Krasnoyarsk Krai in 2020”]. Krasnoyarsk, 2021. (In Russ.). Available at: http://www.mpr.krskstate.ru/dat/bin/art_attach/17690_gosdoklad_2020.pdf
9. ASTM standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete (C618-05) Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates, vol. 04.02, American Society for Testing Materials (2005).
10. Wang S., Zhang C., Chen J., Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, vol. 30, no. 12, pp. 1208–1212.
11. Sokolar R., Nguyen M. Influence of Class C Fly Ash on the Properties of Plastic Clay and Fired Brick Body. *Mater. Tehnol.* 2020, vol. 54, pp. 107–111.
12. Biffi G. *Book for the Production of Ceramic Tiles*, 1st ed.; Gruppo Editoriale, Faenza, Italy, 2003.
13. Zimmer A., Bergmann C. P. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Manag.* 2007, vol. 27, pp. 59–68.
14. Patent RU No. 2086517 C 1 Tacki L. N., Lokhova N. A., Gershanovich G. L., Senichak E. B. *Syr'evaya smes' dlya izgotovleniya stenovykh keramicheskikh izdelij* [Raw mixture for the manufacture of wall ceramic products]. 10.08.1997. (In Russ.).
15. Akimochkina G. V., Rogovenko E. S., Gareeva A. S., Fomenko E. V. Aerodynamic separation of dispersed microspheres PM_{2.5}, PM₁₀ from fly ash of lignite combustion for production of new materials. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2022, vol. 15, no. 3. pp. 387–397.
16. Glass S. J., Ewsuk K. G. Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin*, 1997, vol. 22, no. 12, pp. 24–28.

Информация об авторах

Е. В. Фоменко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Г. В. Акимочкина — ведущий инженер;

А. С. Гареева — инженер, студент магистратуры;

А. Г. Аншиц — доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления.

Information about the authors

E. V. Fomenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

G. V. Akimochkina — Leading Engineer;

A. S. Gareeva — Engineer, Student of Magistracy;

A. G. Anshits — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Scientific Direction.

Статья поступила в редакцию 19.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 19.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.