

## НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ОТ СЖИГАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ КАТЭКА\*

*Рассмотрен новый способ получения волластонита путем направленной кристаллизации рентгеноаморфного пеносиликата, полученного охлаждением в воде обезжелезенной силикатной части расплава золошлаков от сжигания бурых углей.*

*Ключевые слова:* золошлаковые отходы, восстановление, плавление, кристаллизация.

Авторами были проведены исследования по разработке научно-практических основ и реализации способа получения синтетического волластонита из золошлаковых отходов (ЗШО) от сжигания бурых углей КАТЭКа путем самораспространяющейся кристаллизации в виде фронта тепловой волны метастабильного пеносиликата – продукта охлаждения силикатной части расплава в режиме термоудара после глубокого восстановительного плавления ЗШО и отделения металлической части расплава.

Основными технологическими достоинствами волластонита являются высокие диэлектрические и физико-механические параметры, небольшая величина температурного коэффициента линейного расширения, позволяющие создавать на его основе огнеупорные конструкционные и теплоизоляционные материалы.

В настоящее время волластонит получают гидротермальным методом и методом твердофазного спекания при высоких температурах, а также методом обогащения природного волластонита с использованием дробления, измельчения, помола и т. д. Однако существенной проблемой остается получение волластонита без примесей переходных металлов (соединений железа, марганца, титана), которые ограничивают его функциональные возможности.

Одним из перспективных направлений в создании синтетического волластонита без вредных примесей является использование для этой цели рентгеноаморфного пеносиликата [1]. А вовлечение в переработку ЗШО от сжигания бурых углей КАТЭКа для производства многофункциональной продукции позволит разрешить другую актуальную проблему – снизить негативное воздействие отходов теплоэнергетики на окружающую среду.

Для решения поставленной задачи пробы ЗШО от сжигания бурых углей отбирались из циклонов ТЭЦ-1 (Красноярск). Химический состав проб, мас. %, таков:  $\text{SiO}_2$  – 56,59;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,21;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,12;  $\text{CaO}$  – 20,53;  $\text{MgO}$  – 3,83;  $\text{SrO}$  – 0,69;  $\text{SO}_3$  – 1,67;  $\text{ZrO}_2$  – 0,04;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,488;  $\text{MnO}$  – 0,195;  $\text{TiO}_2$  – 0,452;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,095;  $\text{BaO}$  – 1,09. Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о существовании в золе сферических частиц разной окраски от желтого до черного цвета (в зависимости от содержания в них железа) (рис. 1). Размеры частиц составляют от 5 до 40 мкм. По результатам РФА уверенно

идентифицируются оксиды кремния, кальция, магния, гидроокись железа, феррит кальция.

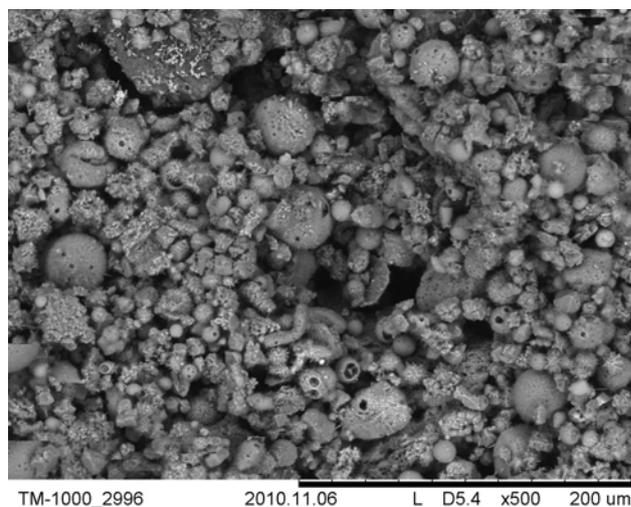


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок пробы ЗШО

Для получения заданной структуры волластонита необходимо обеспечить соотношение  $M_k$  концентраций  $C$  в силикатной части расплава кислых окислов к основным в пределах от 1,04...1,08, которое достигается подшихтовкой кальций- либо кремнийсодержащими добавками (в зависимости от конкретного состава ЗШО) в процессе глубокого восстановительного плавления шихты с разделением расплава:

$$M_k = \frac{(0,97 \cdot C_{\text{SiO}_2} + 0,03 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{(0,98 \cdot C_{\text{CaO}} + 0,02 \cdot C_{\text{MgO}})} = 1,04...1,08.$$

Химический состав силикатной части расплава, мас. %, после глубокого восстановительного плавления и удаления сплава на основе железа будет следующим:  $\text{SiO}_2$  – 48,03;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,27;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не обнаружен;  $\text{CaO}$  – 45,8;  $\text{MgO}$  – 2,3;  $\text{SO}_3$  – 0,47;  $\text{ZrO}_2$  – 0,02;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,09;  $\text{MnO}$  не обнаружен;  $\text{TiO}_2$  не обнаружен;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,02. Отметим, что обезжелезенная силикатная часть расплава охлаждалась в воде в режиме термоудара с образованием рентгеноаморфного пористого пеносиликата (рис. 2).

Необходимым условием поризации расплава является наличие в нем равномерно распределенных карбидов

\* Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» (проект № 3 от 7 апреля 2010 г.).

металлов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiC-CaC}_2$ ), образующихся на последнем этапе глубокого восстановительного плавления ЗШО и способных взаимодействовать с водой с образованием газообразных продуктов. Причиной поризации материала является взаимодействие паров воды с карбидами кремния (и, возможно, кальция) с образованием газообразных продуктов:



Равновесие этой реакции при температуре выше температуры стеклования ( $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ ) практически целиком сдвинуто вправо – в сторону образования  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , о чем свидетельствует отрицательное высокое значение изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ_{1\ 000\text{ }^\circ\text{C}} = -313,3\text{ кДж}$ ) и высокое значение константы равновесия ( $K = 7,2 \cdot 10^{12}$ ). Поризация идет до момента отвердевания силиката.



Рис. 2. Внешний вид пеносиликата (размер гранул от 2 до 20 мм)

Рентгенограммы и ИК-спектры свидетельствуют о рентгеноаморфном состоянии полученного пористого пеносиликата.



а



б



б



г

Рис. 3. Цифровое изображение стадий зарождения и распространения фронта тепловой волны самораспространяющейся кристаллизации (обозначения см. в тексте)

При нагревании образца из пеносиликата происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое, который сопровождается выделением энергии в виде фронта тепловой волны (рис. 3).

В верхней части образца (рис. 3, а) появляется зона локального перегрева, связанная с образованием зародышей кристаллизации (горячих центров). Выделяемое в процессе кристаллизации тепло приводит к увеличению количества зародышей кристаллизации, о чем свидетельствует увеличение яркости фронта тепловой волны (рис. 3, б, в, г). Скорость распространения фронта тепловой волны кристаллизации –  $1,2\text{ мм/с}$ . По результатам РФА идентифицируется фаза волластонита.

Сравнительные данные частот колебаний цепей  $\{(\text{SiO}_3)_n\}_\infty$  природного  $\beta$ -волластонита и синтетического волластонита (волластонитовой керамики), полученного термообработкой в режиме самораспространяющейся кристаллизации рентгеноаморфного пеносиликата на основе ЗШО от сжигания углей КАТЭКа, показывают идентичность параметров исследуемого и природного волластонита (рис. 4). Кроме того, синтетический волластонит имеет мелкозернистую структуру в виде призм, пластинок и иголок с размерами  $0,5 \dots 5,0\text{ мкм}$ , что обуславливает высокую механическую прочность изделий из волластонита.

Полученная волластонитовая керамика обладает следующими свойствами:

- плотность –  $1\ 500 \dots 2\ 200\text{ кг/м}^3$ ;
- теплопроводность –  $1,0\text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ;
- прочность на сжатие –  $200 \dots 230\text{ МПа}$ ;
- предел прочности при изгибе –  $150 \dots 180\text{ МПа}$ ;
- температурный коэффициент линейного расширения –  $(5 \dots 7) \cdot 10^{-6}\text{ град}^{-1}$ ;

– диэлектрическая проницаемость –  $7 \dots 13$ ;  
– диэлектрические потери  $\operatorname{tg} \delta$  при  $f = 1$  МГц при  $20^\circ\text{C}$  –  $7 \cdot 10^{-4}$ ;

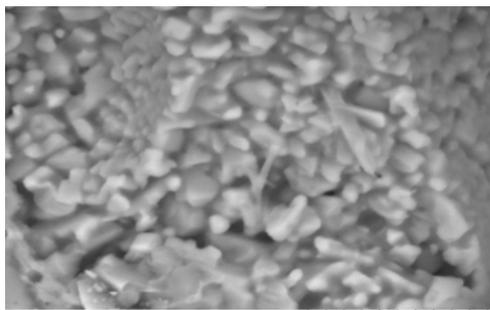


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок синтетического волластонита, полученного путем самораспространяющейся кристаллизации пеносиликата на основе ЗШО от сжигания бурых углей КАТЭКа

– электрическая прочность –  $30 \dots 50$  кВ/мм;  
– материал не содержит вредных примесей железа, марганца, титана;  
– не смачивается расплавом цветных металлов;  
– хорошо обрабатывается резанием.

Расчет экономической эффективности переработки 100 тыс. т ЗШО в год показал, что рентабельность производства составляет 34,9 %, срок окупаемости капитальных затрат – 11 месяцев.

#### Библиографическая ссылка

1. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами / В. Ф. Шабанов, Б. Н. Кузнецов, М. Л. Щипко и др. Новосибирск : изд-во Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, 2005.

I. V. Pavlov, V. F. Pavlov, V. F. Shabanov

### ACADEMIC AND RESEARCH PRINCIPLES OF OBTAINING OF SYNTHETICAL WOLLASTONITE PRODUCED OF KATEK BROWN COALS REFUSE BURNOUT

*In the article we consider a new method of obtaining wollastonite by means of directed crystallization of X-ray amorphous foamed silicate obtained by cooling in water the iron-free silicate moiety of a melt of brown coals refuse burnout.*

*Keywords: fly ash wastes, reduction, melting, self-propagating crystallization.*

© Павлов И. В., Павлов В. Ф., Шабанов В. Ф., 2010

УДК 621.365.41

А. А. Темеров, В. Н. Тимофеев, Д. А. Михайлов

### ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОНАГРЕВА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МИКСЕРОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ\*

*Рассмотрены причины низкой эксплуатационной надежности нагревательных элементов миксеров сопротивления для приготовления сплавов алюминия. На основе статистических данных и результатов численного, физического и натурного экспериментов предложены конструктивные решения для повышения эксплуатационной надежности и энергетической эффективности систем электронагрева.*

*Ключевые слова: миксер сопротивления, система электронагрева, электронагреватель сопротивления, конечно-элементная математическая модель, температурное поле, тепловая мощность электронагревателя.*

В мировой алюминиевой промышленности Россия является одним из крупнейших потребителей новых технологий и нового оборудования для производства сплавов на основе алюминия, которые занимают лидирующее положение среди конструкционных материалов и

имеют хорошие перспективы на будущее, в связи с чем к технологическим возможностям электрических миксеров и дополнительного оборудования, предназначенного для производства качественного заготовительного алюминиевого литья, предъявляются все более высокие требова-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» (проект № 72-КФ «Разработка и организация производства высоконадежных электронагревательных систем для цветной металлургии»).