

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 666.972.1:666.189:678.046.364

Костокрыз К.П.*Институт газа НАН Украины, Киев*

Полые микросферы. Получение, свойства и использование (Обзор)

Обзор посвящен пустотелым микросферам, выделяемым из зол уноса ТЭС и производимым искусственно из стекол. Проведен анализ способов добычи зольных микросфер и производства искусственных микросфер. Приведены данные о химическом составе, физических свойствах и преимуществах микросфер по сравнению с другими видами наполнителей. Описаны возможные способы использования микросфер в различных областях промышленности.

Ключевые слова: зольные алюмосиликатные микросферы, полые стеклянные микросферы, теплоизоляционный материал, зол-унос ТЭС, стекло.

Огляд присвячено порожньотілим микросферам, що виділяються із золи виносу ТЕС та микросферам, що виробляються штучно зі скла. Проведено аналіз способів видобутку зольних микросфер та виробництва штучних микросфер. Наведено дані про хімічний склад, фізичні властивості та переваги микросфер у порівнянні з іншими видами наповнювачів. Описано можливі способи застосування микросфер у різних областях промисловості.

Ключові слова: зольні алюмосилікатні микросфери, порожньотілі скляні микросфери, теплоізоляційний матеріал, зола-винос ТЕС, скло.

Большинство областей производства на современном этапе развития требуют использования новых экологически чистых и функциональных материалов. Существует немало материалов, долгое время использующихся ограниченно из-за недостатка информации об их свойствах и возможностях применения. К таким материалам относятся и пустотелые или полые алюмосиликатные микросферы.

Цель данного обзора — обобщение и критический анализ имеющихся материалов по свойствам, получению и использованию микросфер.

Полые микросферы — обобщенное название мелкозернистых наполнителей, имеющих различное происхождение и применение, но об-

ладающих следующими общими свойствами: размер, как правило, менее 0,5 мм; форма — пустотелая сфера; материал, как правило, — алюмосиликатное стекло. Характерными свойствами, благодаря которым данный вид дисперсных материалов требует выделения в группу, является малый размер, сферическая форма, легкость и химическая инертность.

Использование дисперсных материалов с формой частиц в виде поллой сферы значительно возросло в последние годы, и темпы этого роста увеличиваются. Сферическая форма обеспечивает самое низкое отношение площади поверхности к объему. Отсюда следуют такие преимущества: высокая растекаемость, низкое

трение, изолирующие свойства, твердость. Отдельно следует выделить термостойкость и электрические свойства, которые зависят от состава оболочки микросферы.

Микросферы могут быть либо техногенного происхождения, либо полученные промышленными методами из приготовленных силикатных композиций различного состава. Используются они как наполнители или в качестве контейнеров.

Микросферы техногенного происхождения

Основой для образования техногенных микросфер — зольных алюмосиликатных микросфер (ЗАМ) (рис.1) — являются пылеугольные котлы ТЭС. Поэтому с распространением пылеугольных горелок в конце 1950-х гг. стала появляться информация о том, что при сжигании углей в топках котлов из минеральных примесей образуются алюмосиликатные полые микросферы — легкий сыпучий мелкодисперсный порошок, состоящий из отдельных сферических полых прочных частиц (большая часть золы-уноса при пылеугольном сжигании имеет сферическую форму). Однако, внутренняя полость имеется далеко не у всех частиц. Формирование сферических частиц происходит во время разогрева в топочной камере ТЭС минеральной составляющей угольных частиц. В момент расплавления поверхности частиц и образования пленки алюмосиликатного расплава внутри некоторой части этих частиц может оказаться газ или образовавшийся из влаги пар, который за счет разогрева расширяется и, увеличиваясь в объеме, образует газовую полость, формируя пустотелую сферу, так называемую ценосферу. Термин ценосфера (*cenosphere* от греческого *kenos* — пустой) впервые ввел в 1928 г. Ф.С.Синнат (F.S. Sinnatt). Внутри полый сфе-

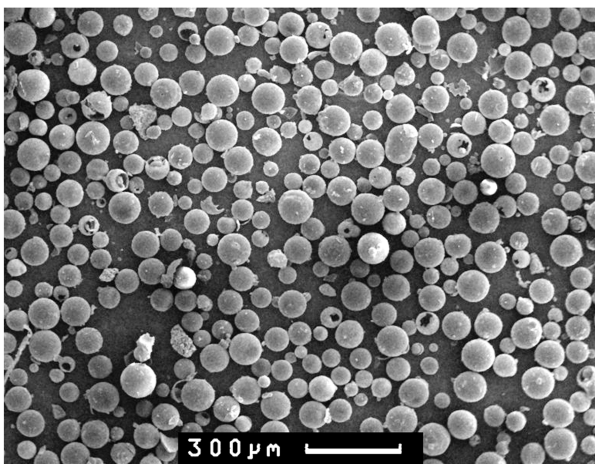


Рис.1. Зольные алюмосиликатные микросферы.

ры могут также оказаться расплавленные минеральные частицы или следы недогоревшего угля, в этом случае частицу некоторые авторы называют плеросферой (от греческого *plērēs* — наполненный) [1]. Наиболее детальный анализ процессов формирования различных видов микросфер при сжигании пылевидных угольных частиц изложен в работе [2]. В полости микросфер находятся преимущественно CO_2 , N_2 и в незначительном количестве H_2O [3], однако при их попадании в воду при гидроудалении содержание воды во внутренней полости увеличивается до 86 % (об.) [4].

Способ добычи зольных микросфер зависит от схемы удаления золы на ТЭС и включает следующую последовательность операций [5].

При сухом золоудалении и комплексной переработке после магнитной сепарации и выделения ферросилиция, последующей аэродинамической классификации с отделением легкой части проводится ее мокрое обогащение и разделение на микросферы и топливную составляющую. Затем следуют сушка выделенных микросфер и их рассев на фракции [6]. Однако ввиду чрезвычайно малого содержания микросфер в сухой золе-уносе от 0,06 до 1,2 % этот способ в настоящее время практически не используется.

При гидрозолоудалении, до недавнего времени наиболее распространенном на отечественных ТЭС, следует выделить ферросилиция на гидроциклонах или специальных ловушках вследствие его повышенной плотности (6600–7200 кг/м³), затем разделение оставшейся части на «легкое» и «тяжелое», флотационное разделение легкого на топливную составляющую и алюмосиликатные микросферы и в завершение сушка полученных продуктов и их рассев. Данный способ комплексной переработки также практически не используется ввиду больших энергетических затрат.

Возможен также отбор микросфер перемывкой золоотвалов в части наибольшей их концентрации. Однако, здесь задача осложняется, поскольку в золоотвалах присутствуют также стеклообразные шлаковые частицы, элементы природного происхождения и др.

Самым простым является сбор микросфер с поверхности воды прудов-накопителей золоотвалов в местах их наибольшего накопления. Как правило, это места в канале оборотного водоснабжения, у наветренной береговой линии, в тростниковых зарослях на отмелях прудов. Вылов микросфер ведется вручную, и после накопления определенных объемов, последующей выдержки накопленного материала для снижения его влажности естественным способом ведется его сушка в промышленном агрегате [7].

Зольные микросферы являются наиболее дорогостоящим продуктом из всех компонентов золошлаков. Стоимость отдельных видов ЗАМ может достигать 5–10 долл./кг. Затраты на их переработку (сбор, сушку, классификацию) не превышают 0,1 долл./кг. Поэтому предприятия, имеющие доступ к такому ресурсу, как всплывшие на поверхность прудов отстойников ЗАМ, оставляют без внимания остальные компоненты золошлаков. Комплексная переработка отходов ТЭС и выделение из золы-уноса не только самых легких, но и более тяжелых, не всплывающих на поверхности воды (толсто-стенных) ЗАМ, мелкодисперсных компонентов, обладающих пуццолановыми свойствами, недожога, ферросилициевых и железистых микрошариков сделала бы переработку отвалов рентабельным и, помимо рационального использования вторичных ресурсов, решала бы также экологическую проблему [8].

Еще одной специфической особенностью рынка микросфер в странах бывшего СССР является то, что единственным общедоступным документом, регламентирующим свойства продуктов из зол уноса является ГОСТ 25818-91 «Золы уноса тепловых электростанций для бетонов», в котором не оговариваются какие-либо свойства золы, связанные с наличием в ней именно пустотелых микросфер. Свойства качественных ЗАМ регламентируется только техническими условиями (ТУ) каждого отдельного их производителя, которые часто разрабатываются под конкретного потребителя. В связи с этим на рынке существует искусственная монополия на микросферы определенного качества, так как потребитель не хочет распространять информацию о характеристиках ЗАМ, которые он использует в своей продукции и за счет которых достигаются ее уникальные свойства, а производитель, держащий ТУ и технологию в секрете, ограждает себя от конкурентов.

Искусственные микросферы

По виду исходного материала для получения полых микросфер из стекол все способы можно разделить на три основных направления: 1) получение первичного материала из водного раствора щелочного силиката, так называемая золь-гель-технология; 2) получение первичного материала варкой стекла определенного состава; 3) использование природного алюмосиликатного сырья, содержащего вспучивающий компонент. Первыми известными публикациями, связанными с производством полых микросфер, получаемых синтетически, были пустотелые стеклянные сферы, производимые именно из раствора с «пленкообразующим» компонен-

том и предназначались они для укрытия поверхности нефтепродуктов [9].

Получение полых микросфер из раствора силиката (или алюмосиликата) включает следующие основные операции: синтез раствора щелочного силиката, сушка распылением с получением микрогранул, формование из них полых микросфер, их последующая промывка, сушка и классификация.

Такая технология энергозатратна, сложна, однако позволяет получать микросферы с оболочкой, химический состав которой может варьироваться в широких пределах, что особенно важно для микроэлектронной промышленности и исследований в области термоядерного синтеза.

Технология получения полых стеклянных микросфер (ПСМ) из стекломассы (рис.2) включает следующие операции: варка силикатной композиции, содержащий газообразующий компонент; дробление остывшего стекла и рассев с выделением требуемой фракции; формование микросфер нагревом до температуры размягчения поверхности и выделения газа из компонентов фритты; охлаждение и фракционирование.

Спецификой силикатной композиции для производства ПСМ является наличие в ее составе соединений, которые при нагреве выделяют газообразователь. Как правило, это оксиды серы, вводимые в состав шихты для варки стекла в виде сульфата натрия — осветлителя, традиционно применяемого в стекольной промышленности. На этапе формирования микросфер посредством их термообработки в момент разогрева поверхности частицы до вязкопластического состояния происходит диссоциация сернокислых анионов с выделением сернистого ангидрида, который раздувает микросферу. Химия процесса требует использования сырья со

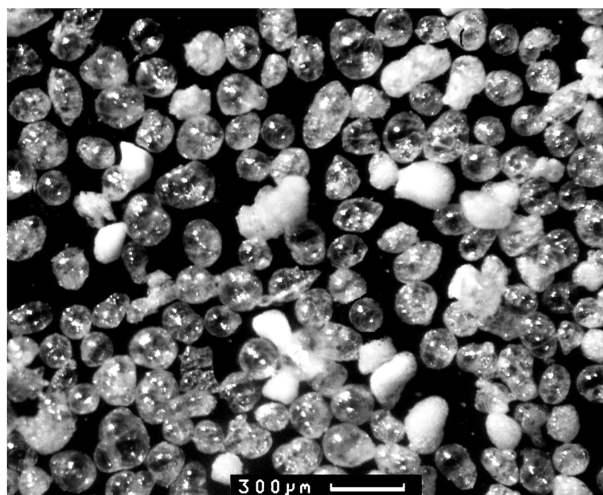


Рис.2. Полые силикатные микросферы.

строго определенным содержанием химических компонентов, которые на определенном температурном уровне должны обеспечить требуемую вязкость расплава, силу поверхностного натяжения и синтез газообразователя [10]. Еще одним необходимым условием является варка исходной композиции при невысоких температурах, чтобы не допустить выход газообразователя из стекла на этом этапе. Для этих целей большинство силикатных композиций содержат оксиды бора, которые снижают рабочую температуру готовых ПСМ.

К получению микросфер из стекломассы можно также отнести идею формования полых частиц из алюмосиликатного расплава распылением с помощью форсунок, вращающихся дисков или даже раздувом расплава газом определенного состава, который при формировании образует внутреннюю заполненную газом сферу [11]. Возможность промышленной реализации таких способов для получения микросфер малого размера (менее 500 мкм) вызывает сомнения, поскольку практически невозможно обеспечить надежную работу сопла сечением в доли миллиметра для «надувания» шариков из расплавленного стекла.

Использование в качестве исходного материала для производства ПСМ природного алюмосиликатного сырья требует на первой стадии процесса — дробления и обогащения с выделением узкой фракции сырья — ее последующую термическую обработку, при которой происходит формирование микросферы, охлаждение и фракционирование [12]. В качестве такого природного материала, как правило, используются породы вулканического происхождения, прошедшие гидратацию в естественных природных условиях. В результате длительного воздействия воды на изверженные вулканические алюмосиликатные породы при повышенных давлении и температуре происходит наполнение структуры стекла водой и образование химических связей и структурных образований в стекле. Наиболее известными представителями таких пород являются перлиты, которые благодаря наличию газообразователя в своей структуре широко используются для производства пористых наполнителей. Как правило, содержание воды в перлитах значительно превышает необходимое для образования сферы количество, и при термообработке частиц происходит разрыв и «распушивание» оболочки частицы. В связи с этим, большая часть выпускаемых промышленностью вспученных перлитовых песков обладает очень большим (до 300 %) водопоглощением и с успехом используются как сорбент или во-

доудерживающий субстрат в агротехнике. Уменьшить количество газообразователя можно, проведя предварительную термообработку исходного сырья. Температура термообработки и ее длительность определяются количеством влаги и видом ее связи со стеклом и индивидуальны для каждого вида сырья. Основными проблемами при производстве микросфер из природного вулканического сырья являются непостоянство его параметров, даже в пределах одного карьера, и необходимость точного соблюдения технологических режимов при подготовке сырья и его обработке. Существует ряд производителей, с успехом выпускающих микросферы из вулканических пород, например, Silbrico Co., Silax Co. Ltd и др. [13].

Все описанные способы получения ПСМ могут на завершающих этапах включать операции по выделению дефектных микросфер или отбраковки недостаточно прочных.

К интересным, но не имеющим, вероятно, практической ценности идеям можно отнести также предложение получать микросферы вдуванием дробленого алюмосиликатного продукта в факел пылеугольной горелки [14], то есть производить искусственные микросферы таким же образом, каким образуются ЗАМ в золах уноса ТЭС. Несмотря на то, что эта идея неоднократно обсуждалась, она не нашла поддержки у энергетиков, для которых «лишняя» зола в топке не только снизит КПД котлов, увеличит затраты на обслуживание, но и может привести к преждевременному износу теплоэнергетического оборудования и выводу его из строя.

Наиболее ответственной операцией в технологии производства ПСМ является формирование микросфер из алюмосиликатных частиц. Для получения качественного продукта необходимо выполнение следующих условий: соблюдение определенной температуры термообработки; выдержка определенного времени термообработки; равномерная обработка всех частиц; предупреждение слипания частиц между собой.

Очевидно, что для выполнения этих условий целесообразно проводить обработку частиц в потоке. Поэтому наиболее часто используются традиционные способы, в которых в качестве источника тепла используются дымовые газы, получаемые при сжигании топлива, при нагреве в восходящем потоке, в нисходящем потоке, в нисходящем противотоке, в горизонтальном потоке [15, 16].

Конструктивно аппараты для этих процессов представляют собой трубу из жаропрочного материала, длина которой достигает нескольких десятков метров. Обеспечить в них ламинарное

движение теплового агента на практике бывает крайне сложно. Но даже если это удастся, время пребывания, а соответственно и нагрев частиц, проходящих вдоль стенки реактора и по его оси, не будет равномерным, и неравномерность эта будет тем выше, чем длиннее реактор. Сократить размеры реактора можно, увеличив коэффициент теплоотдачи к частицам, повысив температуру теплоносителя. Но это может негативно сказаться на сроке службы агрегата и приведет к прилипанию нагретых частиц к его стенкам и друг к другу. Кроме того, аппараты имеют невысокий КПД, в них практически невозможно получить частицы крупнее 200 мкм.

Одним из способов решения проблем, связанных с неравномерностью обработки и повышения КПД агрегата, является нагрев при отсутствии движения теплового агента в свободном падении. Однако даже при самых благоприятных условиях и использовании для нагрева материала, проходящего через реактор, в исключительно радиационных нагревателях все равно возникают конвективные токи вблизи излучающих поверхностей, препятствующие свободному перемещению материала под действием силы тяжести. Единственным способом избежать этого является проведение процесса в вакууме или под небольшим контролируемым разряжением [17]. Хотя такое решение и позволяет получать качественные микросферы и даже проводить процесс их образования в защитных или специальных средах, сложность аппаратного оформления и энергозатраты здесь выше, чем при каком-либо другом промышленном способе.

Еще одним способом, позволяющим сократить размеры аппарата за счет увеличения теплоотдачи от теплоносителя материалу, является организация в нем псевдооживленного слоя из инертного материала [12], в котором коэффициент теплоотдачи частице в несколько раз выше, чем в разряженном потоке. При обработке в псевдооживленном слое также обеспечиваются высокая равномерность температур, хорошее перемешивание, кроме того, частицы инертного материала предупреждают слипание разогретых частиц обрабатываемого материала между собой. Повышение КПД такого агрегата обеспечивается утилизацией тепла отходящих газов и выносимого с потоком материала с использованием этого тепла для предварительного подогрева материала и теплоносителя [18].

Стоимость производства синтетических микросфер из искусственно полученного стекла достаточно высока и, в свою очередь, определяет цену на ЗАМ. Точнее, стоимость зольной

микросферы определяется себестоимостью производства ПСМ.

Микросферы, выпускаемые из природных алюмосиликатов, не получили широкого распространения и, как правило, имеют меньшую прочность. В силу того, что химически связанная вода в вулканических стеклах образует структуры размером несколько десятков микрометров, искусственные микросферы размером более 100 мкм имеют полицеллюлярную структуру, объединяющую (иногда внутри себя) несколько сплавленных микросферических образований.

Свойства микросфер

Микросферы представляют собой легкий сыпучий порошок преимущественно белого цвета для ПСМ и светло-серого цвета для ЗМС. Форма частиц близкая к сферической, гладкая внешняя поверхность. Насыпной вес 100–500 кг/м³. Зольные микросферы, как правило, более тяжелые (свыше 300 кг/м³), но и более прочные. Связано это с тем, что в процессе образования они вынуждены испытывать серьезные нагрузки в топке котла, газоходах, системе гидрозолоудаления и на этапе обогащения, и все легкие и тонкостенные микросферы разрушаются.

В табл.1–4 сведены данные о химическом составе и свойствах ЗАМ и ПСМ [3, 4, 19, 20]. Плотность материала оболочки составляет около 2500 кг/м³. Температура плавления ПСМ — не менее 1200 °С, а ЗМС — не более 1500 °С и зависит от состава оболочки. Температура использования и прочность — те параметры, по которым существенно различаются ПСМ и ЗАМ. Температура использования ПСМ из боросиликатного стекла ограничена, как отмечалось выше, температурой варки исходного материала и возможностью потери газообразователя на этом этапе. К тому же организация производственного процесса, в котором температура термообработки дисперсного материала превышает 1500 °С, — задача очень сложная. Да и рентабельность такого производства возможна только при глубокой утилизации тепла.

Одним из существенных недостатков ЗАМ в плане потребительских свойств является непостоянство состава продукта, получаемого на ТЭС. В зависимости от места добычи исходной золы, характеристик используемого угля, режимов работы котлов физические, химические и магнитные свойства микросфер могут существенно колебаться. Поэтому производимая марка микросфер зависит от свойств золы, к которой имеется доступ в настоящий момент, а не от по-

Таблица 1. Химический состав оболочки ЗАМ ТЭС, %

ТЭС	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	п.п.п.
Углегорская	56,46	0,91	28,09	1,88	5,09	0,11	2,34	3,71	0,81	0,07	0,49	1,08
Славянская	56,27	1,03	28,78	4,48	–	0,8	1,56	4,8	1,24	0,20	0,84	1,35
Кураховская	58,27	0,95	27,6	3,33	2,52	0,44	2,31	3,23	0,90	0,12	0,30	0,52
Трипольская	54,97	1,05	26,63	6,37	–	3,55	1,39	4,06	1,17	0,35	0,46	2,20
Новочеркасская	54,44	0,78	28,84	2,67	2,29	0,66	1,96	7,18	1,00	0,07	0,07	0,22
Старобешевская	57,83	0,93	28,24	4,67	–	0,52	1,40	4,13	1,36	0,23	0,68	8,18
Приднепровская	56,23	0,85	29,22	2,95	1,75	1,18	1,66	4,6	1,35	0,09	0,06	1,30
Луганская	55,39	1,09	30,50	5,40	–	1,00	1,34	4,54	0,4	0,23	0,10	1,40
Экибастузская	56,00	1,66	35,7	2,69	0,57	1,80	0,01	0,44	0,52	0,51	0,99	0,50
Владимирская	64,70	0,75	20,00	2,43	2,38	1,60	2,64	4,04	1,10	0,244	0,087	1,10

Таблица 2. Химический состав стекла для ПСМ, %

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	F	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S
«ЗМ Со» (США)										
60–90	1–30	–	–	0–5	0–25	–	–	2–20	0–10	< 0,5
70–80	2–6	–	–	–	8–15	–	–	3–8	–	0,2–1,5
72,2	–	1,2	–	–	8,8	3,3	0,2	14,2	–	–
«Saint-Gobain Vitrage» (Франция)										
68	5,9	–	0,95	–	6,8	–	–	13,85	2,5	0,77
55–88	5–15	3–8	1–5	0–5	0,1–3	–	–	–	–	0,3–0,8
72	7	1	–	–	–	–	–	18,8	–	1,2
«Glaverbel» (Бельгия)										
70	–	–	–	–	5	–	–	25	–	–
65,5	15	–	–	–	–	–	–	19,5	–	–
«Nippon Sheet Glass Co» (Япония)										
68,4	10,3	–	0,94	–	–	–	–	19,4	–	0,82
«Tokai Kogyo Co» (Япония)										
60–80	6–15	0–3	0–3	–	5–15	0–3	0–3	2–12,5	0–3	00,5–1
Новгородский завод стекловолокна, РФ										
71,7–73,8	3,8–4,4	+FeO < 0,4	–	–	–	–	–	25,5–28,2	–	–

требительского запроса. Производители синтетических микросфер в состоянии регулировать качество готового продукта в определенных пределах и таким образом выпускать материал, соответствующий требованиям заказчика. Кроме того, при переработке зол существует вероятность выделения продукта, имеющего радиа-

ционную активность, превышающую допустимые нормы. Поэтому на этапе их переработки очень важно осуществлять постоянный контроль всех параметров материала.

Производство синтетических микросфер из предварительно сваренного стекла позволяет контролировать технологию на всех этапах его производства и получения на выходе стабильного качества.

Таблица 3. Физические свойства ЗАМ

ТЭС	Плотность, кг/м ³			Плотность укладки, %	Толщина оболочки, мкм
	насыпная ρ _{нас}	истинная ρ _к	материала оболочки ρ _м		
Углегорская	300	620	2500	65	6,6
Кураховская	340	600	2480	66	4,59
Новочеркасская	380	580	2490	67	6,9
Приднепровская	375	620	2450	67	10,6
Экибастузская	350	673	2510	56	5,67
Трипольская	410	723	2510	61	9,1

Преимущества использования микросфер

Перечисленные ниже особенности микросфер позволяют получить следующие преимущества при их использовании в качестве наполнителя.

Легкость. Насыпная плотность ПСМ – 100–300 кг/м³, ЗАМ – 300–450 кг/м³, истинная плотность ПСМ – 200–400 кг/м³, ЗАМ – 550–750 кг/м³, что значительно ниже, чем у любых других наполнителей, не имеющих от-

Таблица 4. Физические свойства ПСМ

Тип ПСК	$\rho_{\text{нас}}$, кг/м ³	$\rho_{\text{к}}$, кг/м ³	Средний размер частиц, мкм	Плотность укладки, %	Гидростатическая прочность*, %	Плавуемость, %
«3М Со.» (США)						
D32/4500	140	330	30	85	85	99,5
B38/4000	250	380	50	65	95	97,0
B33/2000	240	370	60	67	90	95,5
«Emerson and Cuming» (США) «Eccosperes»						
STD-420	140	220	30	65	68	99,9
FTD-202	150	240	45	59	80	99,8
IG101	190	310	80	59	55	94,0
«Glaverbel» (Бельгия) «Kicrocel»						
K28/А3	170	280	45	65	58	97,0
K35/А3	190	350	45	60	68	92,0
K23/А3	140	230	60	65	35	97,0
«PQ Co.» (США) «Q-Cel»						
200	110	200	75	55	18	89,0
Новгородский завод стекловолокна, РФ						
МС гр.А1	–	240–320	15–125 (200)	55	60**	95,0
МС гр.Б2	–	310–360	15–125 (200)	60	150**	95,0

* Количество сохранившихся микросфер после испытания гидростатическим давлением 10,5 МПа. ** Гидростатическое давление (кгс/см²), при котором разрушилось 50 % испытываемых микросфер.

крытых пор. Эти свойства в совокупности с достаточно высокой прочностью делает этот класс наполнителей уникальным.

Низкая плотность обеспечивает удобство использования, большую легкость смешивания, снижение транспортных затрат, низкую просадку и перекося, легкость пескоструйной обработки, обработки резанием. Низкая плотность обеспечивает высокие изолирующие свойства этого материала. Микросферы имеют низкую теплопроводность (около 0,1–0,05 Вт/(м·К)) и поэтому широко используются в качестве теплоизоляционного материала

Твердость алюмосиликатной оболочки по шкале Мосса — 5–7. Сравнить прочность самих частиц можно лишь приблизительно, поскольку существуют различные методики для ее определения в зависимости от назначения заполнителя. Наиболее широко используемые — это определение прочности сдавливанием в цилиндре по ГОСТ 9758-86 и испытание гидростатическим давлением. Первая методика используется при производстве заполнителей для строительных работ, вторая — для испытания качества наполнителей для сфероластиков по ТУ 6-48-91-92.4. Твердая поверхность микросфер обеспечивает их высокую устойчивость к эрозии. Стекловидная оболочка микросферы, как правило, полностью непроницаема для большинства жидкостей.

Термо- и влагостойкость. Зольные микросферы имеют высокую температуру плавления (1200–1600 °С), искусственные — значи-

тельно меньше (900–1200 °С). Поскольку зольные микросферы собираются с поверхности водоемов, куда попадают с водой гидросмыва, низкая проницаемость их оболочки для воды гарантирована. Искусственно производимые микросферы по золь-гель-технологии обладают склонностью к растворению оболочки, а выпускаемые из боросиликатного стекла или из природных гидратированных стекол в большей части имеют цельную оболочку из стекла практически непроницаемую для воды.

Сферическая форма, а следовательно, наименьшая площадь поверхности позволяет использовать минимальное количество покрытия (смола, крепителя, воды для смачивания и пр.) по сравнению с любой другой формой частицы наполнителя. Ее легко подавать самотеком, не опасаясь закупорки, а в сухом виде ее можно подавать насосом или пневмотранспортом. Это свойство также позволяет создавать композиции с высоким содержанием наполнителя или вяжущего, снизить усадочную деформацию и, как правило, минимизировать затраты. Сферический наполнитель обладает хорошей растекаемостью, что способствует более легкому нанесению, разбрызгиванию, транспортированию и т.д. Меньшая усадка композиций связана не только с сокращением жидкого компонента смеси, но и с тем, что заполнение объема свободно растекаемыми сферами происходит более полно, и со временем, при усадке связующего и удалении летучих, дальнейшего уплотнения практически не происходит.

Инертность. Алюмосиликатные микросферы, за исключением микросфер, производимых по золь-гель-технологии, обладают очень низкой реакционной способностью. Их химический состав обеспечивает высокую устойчивость к кислотам и щелочам. Эти микросферы рН-нейтральны и не влияют на химический состав или реакции материалов или изделий, в которых они используются.

Электрические свойства. Микросферы используются для создания теплоизоляционной радиопрозрачной керамики. Такая керамика обладает повышенной прочностью, малой объемной массой, низким коэффициентом теплопроводности и высокой радиопрозрачностью (на 20–30 % выше, чем для керамики на основе плавленного стекла).

Другие специфические свойства. Оболочка большинства микросфер имеет микропоры. Как правило, они настолько малы, что внутрь сферы могут проникнуть только некоторые газы или вода. Это свойство позволяет использовать определенные виды микросфер техногенного происхождения и производимые искусственно в качестве микроконтейнеров.

Использование микросфер

Строительство. В первую очередь это различные покрытия в виде сухих штукатурных смесей или жидких мастик, которые благодаря наличию микросфер обладают хорошими реологическими и износостойкими свойствами. Теплоизолирующие свойства состава штукатурного состава с микросферами должны быть близки к аналогичным составам с вспученным перлитовым песком или вермикулитом и составлять 0,076–0,096 Вт/(м·К), как, например, у теплоизоляционных штукатурок «Тепловер», разработанных и выпускаемых НПП «Укрвермикулит» (г. Васильков).

Известны также составы на полимерном связующем, так называемые термокраски [21, 22]. Краска с большим содержанием микросфер благодаря низкому коэффициенту поглощения солнечного излучения и невысокой тепловой восприимчивости может быть использована в качестве теплозащитного покрытия, защищающего конструкции от солнечного перегрева (космические аппараты, газгольдеры, крыши зданий в южных регионах и т.д.). Вследствие того, что такие краски имеют низкую тепловую восприимчивость, они могут быть использованы и для защиты персонала от ожогов при кратковременном прикосновении к горячим элементам энергетического оборудования. Теплопроводность термокрасок — 0,05–0,09 Вт/(м·К), однако высокая стоимость и невозможность нане-

сения толстых слоев делает невыгодным их использование в качестве строительной теплоизоляции [23].

В качестве легковесного заполнителя для стеновых покрытий использование ПСМ нецелесообразно из-за высокой цены и того, что микросферы выпускаются в небольшом для строительной отрасли количестве. Однако, если решить проблему снижения стоимости микросфер как заполнителя и увеличения объемов его производства, они могут составить существенную конкуренцию традиционно используемым для утепления зданий в странах СНГ органическим теплоизоляционным изделиям. Известно использование ЗАМ в качестве наполнителя в теплоизоляционно-конструкционных материалах [24]. Существует технические условия ТУ 1541-008-00129900-96 «Изделия легковесные — теплоизоляционные огнеупорные на основе зольных микросфер».

Конструкционные материалы. Совокупность уникальных свойств микросфер делает их ценным компонентом композиционных материалов. Они идеальны для производителей изделий из полимеров как замещающий дорогостоящий полиуретан при улучшении износостойких характеристик и улучшении качественных показателей самого изделия и материалов при добавлении микростеклошариков в полимерный композит [25, 26]. Они используются для потребителей полимеров и эластомеров различных отраслей промышленности, основными из которых являются химическая, текстильная, мебельная, машиностроительная и др. [27]. Еще улучшить свойства ПСМ как наполнителя можно, оптимизировав адгезию их поверхности к определенному материалу. Добиться этого можно модификацией их поверхности покрытием органическими и неорганическими материалами, например, полиуретаном, другими полимерами, серебром, золотом, медью, никелем. Такая обработка позволяет сделать наполнитель не инертным, а активным участником вяжущей системы. Микросфера с модифицированной поверхностью используется при производстве полимеров, высококачественных пластмасс, эластомеров.

Нефте- и газодобыча. Технология использования микросфер для получения облегченных тампонажных материалов давно известна в мире [28, 29] и позволяет снизить удельный вес цементного раствора до 1,25–1,3 г/см³ (для традиционного облегченного гелцементного раствора 1,52–1,54 г/см³), за счет чего снижается давление на продуктивный пласт, уменьшается количество фильтрата в продуктивную

зону пласта, улучшается связь пласта с обсадными трубами скважины. Облегченный тампонаж можно готовить непосредственно на буровой, замешивая микросферы с цементом в сухом виде [30], что приводит к снижению затрат за счет отказа от технологии двухступенчатого цементирования и уменьшения времени обустройства скважины. Также микросферы используются в качестве полидисперсного легковесного наполнителя в промывочных жидкостях для бурения, ремонта нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин и в качестве наполнителя-кальманта в буровых растворах для закупоривания проницаемых пород с созданием в пристволенной части ствола слоя из инертного материала [31]. Сдерживает широкое использование в нефте- и газодобыче их высокая стоимость.

Другие применения. Известно о высокой эффективности применения микросфер в качестве вакуумной изоляции в криогенной технике [32, 33]. Исследования показывают, что теплопроводность изоляции из микросфер при определенных условиях может быть в несколько раз ниже, чем у существующих аналогов.

В последнее время в автомобилестроении, авиастроении и аэронавтике широкое распространение получают различные композиционные материалы на основе металлов с неметаллическими структурами. Использование микросфер в таких композиционных материалах дает возможность снизить удельный вес материала и добиться высокой удельной прочности и жесткости, а также уникальных трибологических характеристик [34, 35].

В рудодобывающих производствах при проведении взрывных работ в последнее время вместо экологически опасных тротилсодержащих составов все чаще используют эмульсионные взрывчатые вещества [36, 37]. Способность взрываться у эмульсии появляется при введении в объем эмульсионных взрывчатых веществ газонаполненных микрополостей, которые служат центрами возникновения химических реакций в детонационной волне. Для этого в состав эмульсионной композиции вводят 1–10 % микросфер размером 10–150 мкм и объемной плотностью 50–150 кг/м³.

В области водородной энергетики и термоядерного синтеза в течение десятков лет ведутся работы по созданию синтетических микросфер со специальными свойствами. Основной задачей здесь является получение микросферы с оболочкой одинаковой толщины по всей сфере из стекла определенного состава при отсутствии микротрещин. Результаты этих работ, как правило, не допускается публиковать открыто. Известно, что

в СССР для инерциального термоядерного синтеза (лазерного синтеза) разрабатывались технологии получения микросфер из различных стекол, а за рубежом для этого использовались специально отобранные и подготовленные микросферы, выпускаемые в промышленных объемах американской фирмой 3М [38].

Одной из основных проблем, сдерживающих развитие водородной энергетики, является отсутствие надежных, безопасных и энергоемких устройств для хранения и транспортировки водорода. Аналогичная проблема существует и с гелием. Имеются работы, связанные с проблемой поглощения гелия из природного газа микросферами за счет того, что их оболочка имеет микротрещины [39, 40]. Предполагается хранение водорода в таких микроконтейнерах, внутренняя или внешняя стенка которых обрабатывается специальным веществом, способствующим удержанию газа [41].

Интересен факт возможного использования микросфер, покрытых слоем металла, для создания облака аэрозоля для защиты промышленных и военных объектов от высокоточного оружия противника [42], а также способ тушения пожаров классов А, В, С и электроустановок [43], в котором микросферы используются в качестве средства доставки огнетушащего вещества к очагу пожара.

Выводы

Полюе алюмосиликатные микросферы обладают совокупностью свойств, делающих этот материал уникальным наполнителем или микроконтейнером. Сферическая форма, инертность материала оболочки, легкий вес, высокие температура эксплуатации и прочность позволяют им конкурировать с большинством мелкодисперсных наполнителей для различных применений. Однако, несмотря на неоспоримые преимущества и то, что полые микросферы известны не один десяток лет, используются они крайне ограничено. Связано это в первую очередь с достаточно высокой ценой на искусственные микросферы, а также отсутствием возможности управлять свойствами и объемами производства зольной микросферы, которая является отходом. Отсутствие широкого спроса на такой материал не позволяет наращивать промышленные объемы его производства и не дает возможности проведения исследований в области разработки новых, ресурсосберегающих технологий изготовления, способных снизить его стоимость. Кроме того, в областях, в которых возможно массовое потребление такого наполнителя (строительной и химической промышленности), существует

серьезная конкуренция со стороны полимерных наполнителей, которые хотя и уступают по ряду свойств, но стоят дешевле.

Грамотная переработка зол уноса ТЭС с целью выделения ЗМС и разработка высокоэффективных технологий производства ПСМ могли бы снизить стоимость микросфер, увеличить объемы их производства и существенно изменить положение дел в области конструкционных материалов и строительстве.

Список литературы

1. Fisher G.L., Chang, D.P.Y., Brummer M. Fly ash collected from electrostatic precipitators : Microcrystalline structures and the mystery of the spheres // Science. — 1976. — Vol. 192. — P. 553–555.
2. Fenelonov V.B., Mel'gunov M.S., Parmon V.N. The Mechanism of Formation of Cenospheres and other Fly Ash Products of High-Temperature Coal Combustion on Thermal Power Plants // KONA-Powder and Particles J. (Japan). — 2010. — Vol. 28. — P. 180–208.
3. Honaker R.Q. Final technical report: Holistic approach to fly ash : bi-products recovery // Southern Illinois University. — 1997. — № 96, 1/3.1A-24. — 98 p.
4. Кизельштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Парида С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. — М. : Энергоатомиздат, 1995. — 176 с.
5. Roask E. Cenospheres from dry ash // J. Institute Fuel. — 1968. — Vol. 41, № 332. — P. 339–344.
6. Pat. 4121945 USA, IC⁴ С 04 В 31/10. Fly ash beneficiation process // Vernon J. Hurst, Robert W. Styron. — Publ. 24.10.86.
7. Костокрыз К.П., Хвастухин Ю.И. Сушка и классификация микросфер из золы ТЭС в аппаратах с псевдооживленным слоем // Экологические и ресурсосбережение. — 2007. — № 2. — С. 21–29.
8. Костокрыз К.П., Хвастухин Ю.И., Когута Н.К. Комплексная утилизация топливосодержащих отходов // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов : Сб. науч. ст. XIV Междунар. науч.-практ. конф. Т.2 / УкрГНТЦ «Энергосталь». — Харьков : Райдер, 2006. — С. 290–296.
9. Pat. 2978339 USA, IC С 04 В 31/10. Method of producing hollow glass spheres / Franklin Veatch, Alford E. Harvey, Richard D. Croft. — Publ. 04.04.61.
10. Будов В.В. Физико-химические процессы в технологии производства полых стеклянных микросфер // Стекло и керамика. — 1990. — № 3. — С. 9–10.
11. Pat. 4303431 USA, IC³ С 03 В 19/10. Method and apparatus for producing hollow microspheres / Leonard B.Torobin. — Publ. 01.12.81.
12. Pat. 2009-280446 JP, IC⁸ С 03 В 19/08, С 04 В 14/22, С 04 В 14/14. High strength vitreous light filler material and method for predicting the same / Sodeyama Kenichi, Nakamura Shunichi, Higashi Kazuro. — Publ. 03.12.09.
13. Industrial minerals and rocks : Commodities, markets and uses / Ed. by J.L.Kogal. — Society for Mining Metallurgy SME. — 2006. — 1548 p.
14. Pat. 7506535 USA, IC⁸ С 03 В 9/00, С 03 В 19/10, С 03 В 23/00, С 03 В 37/00. Method of making hollow inorganic microspheres, and products made thereby / Warren R. Beck. — Publ. 24.03.09.
15. А.с. 1479424 СССР, МКИ⁴ С 03 В 19/10. Способ получения полых стеклянных микросфер / В.В. Будов, Е.И.Чарный, В.Я.Стеценко. — Оpubл. 25.09.87, Бюл. № 18.
16. А.с. 353399 СССР, МКИ⁴ С 03 В 19/10. Способ изготовления стеклянных шариков / В.В.Будов, Е.И.Чарный, В.Я.Стеценко. — Оpubл. 25.09.87, Бюл. № 18.
17. Пат. 43476 РФ, МКИ⁷ В 01 J 13/02, С 03 В 19/10. Стенд для изготовления микросфер / В.С.Дрожжин, М.Д.Куваев, И.В.Пикулин, В.К.Кардаш. — Оpubл. 27.01.05, Бюл. № 3.
18. Пат. 97065 Укр., МПК⁹ С 03 В 19/10; С 04 В 14/14, 20/06. Спосіб виготовлення заповнювача будівельних матеріалів у вигляді мікрокульок / Ю.І.Хвастухін, К.П.Костокрыз, С.М.Роман. — Оpubл. 26.12.11, Бюл. № 24.
19. Будов В.В. Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технологии. Обзор // Стекло и керамика. — 1994. — № 7–8. — С. 7–11.
20. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустрос А.Ф. Полые неорганические микросферы // Хим. пром-сть за рубежом : Обзор информ. — М. : НИИТЭХИМ, 1981. — С. 33–51.
21. Пат. 2374281 РФ, МКИ⁸ С 09 D 5/08 С 09 D 5/02, С 09 D 167/00. Антискоррозийное и теплоизоляционное покрытие на основе полых микросфер / Е.Н.Воробьев. — Оpubл. 27.11.09, Бюл. № 33.
22. Пат. 2342415 РФ, МКИ⁸ С 09 D 183/00, С 09 D 5/02. Покрытие жидкокерамическое теплоизоляционное / Н.В.Мотрикалэ. — Оpubл. 27.12.08, Бюл. № 36.
23. Декуша Л.В., Гриценко Т.Г., Воробьев Л.И. и др. О реальных физических свойствах и возможностях теплоизолирующих красок // Пром. тепло-техника. — 2006. — № 8. — С. 93–96.
24. Купряхин А.Н. Получение теплоизоляционно-конструкционных материалов с добавлением техногенных отходов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 20–22.
25. Масик И.В., Сиротинкин Н.В., Яценко С.В., Вакуленко С.В. Влияние стеклянных микросфер на свойства жестких полиуретанов // Пласт. массы. — 2002. — № 1. — С. 41–46.
26. Пат. 2372370 РФ, МКИ⁸ С 09 К 3/10, С 08 L 81/04, С 08 L 93/04, С 08 К 3/04, С 08 К 5/09. Герметизирующая композиция пониженной плотности / Е.Н.Каблов, А.А.Донской, Е.И.Зайцева и др. — Оpubл. 10.11.09, Бюл. № 31.

27. Наполнители для полимерных композиционных материалов : Справ. пособ. — М. : Химия, 1981. — 736 с.
28. Вяхирев В.И., Ипполитов В.В., Орешкин Д.В. и др. Облегченные и сверхлегкие тампонажные растворы. — М. : Недра, 1999. — 180 с.
29. Pat. 4370166 USA, IC³ C 04 B 14/02, C 04 B 14/24, C 09 K 8/42, C 09 K 8/46, C 04 B 07/02. Low density cement slurry and its use / Charles A. Powers, George V. Holman, Robert C. Smith. — Publ. 25.01.83.
30. Пат. 2129206 РФ, МКИ⁶ E 21 B 33/138. Облегченная тампонажная смесь / А.А.Клюсов, А.П. Гноевых, А.А.Рябоконе и др. — Оpubл. 20.04.99, Бюл. № 11.
31. Пат. 2352603 РФ, МПК⁸ C 09 K 8/42. Состав для глушения нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин / С.С.Демичев, О.Г.Отрадных, И.И.Клещенко и др. — Оpubл. 20.04.09, Бюл. № 11.
32. Fesmire J.E., Augustynowicz S.D. Thermal Performance Testing of Glass Microspheres Under Cryogenic Vacuum Conditions // Advances in Cryogenic Engineering 49, edited by J. Waynert et al., AIP, Melville, New York. — 2004. — P. 612–618.
33. Baumgartner R.G., Myers E.A., Fesmire J.E. et al. Demonstration of Microsphere Insulation in Cryogenic Vessels // Advances in Cryogenic Engineering, Plenum, New York. — 2006. — Vol. 51B. — P. 1351–1358.
34. Wu G.H., Dou Z.Y., Sun D.L. et al. Compression behaviour of cenosphere-pure aluminum syntactic foams // Scripta Mater. — 2007. — Vol. 56, № 3. — P. 221–224.
35. Rohatgi P.K., Kim J.K., Guo R.Q. et al. Agehardening characteristics of aluminum alloy-hollow fly ash composites // Metall Mater Trans. — 2002. — Vol. 33A. — P. 1541–1547.
36. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ : Учеб. пособие для вузов. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 397 с.
37. Пат. 2381203 РФ, МКИ⁸ C 06 B 21/00 C 06 B 31/28 C 06 B 45/30 Способ сенсibilизации эмульсионных взрывчатых веществ / В.С.Илюхин, Л.В.Макогон, Н.А.Смышляева и др. — Оpubл. 10.02.10.
38. Меркульев Ю.А. Миниатюрные критические массы термоядерного горючего и делящихся элементов // Электрон. журн. ЭЛЛФИ. — 2011. — Вып. 34, № 16.
39. Долгушев В. В., Фомин В.М. Обогащение природного газа гелием при нестационарных диффузно-сорбционных процессах в слое стеклянных микросфер // Вычисл. механика сплош. сред. — 2008. — Т. 1, № 3. — С. 66–75.
40. Стеклянные шарики для солнечного газа // Наука из первых рук. — 2010. — № 5. — С. 32–37.
41. Пат. 2376522 РФ, МКИ⁸ F 17 C 11/00. Аккумулятор водорода / А.Ф.Чабак, И.П.Прокопьев, Г.Н.Якунин. — Оpubл. 20.12.09.
42. Пат. 2388507 РФ, МКИ⁸ A 62 C 3/00. Способ тушения пожара / С.П.Амельчугов. — Оpubл. 10.05.10.
43. Пат. 2388736 РФ, МКИ⁸ C 06 D 3/00, B 82 V 1/00, F 41 H 9/06. Способ создания облака аэрозоля для маскировочной дымовой завесы / И.П. Прокопьев, Г.Н. Якунин, А.Ф.Чабак. — Оpubл. 10.02.10.

Поступила в редакцию 16.07.12

Kostogryz K.P.

The Gas Institute of NASU, Kiev

Hollow Microspheres. Production, Properties and Application (Review)

The review is devoted to hollow microspheres extracted from fly ashes of thermal power plants and artificially produced from glass. The analysis of ash microspheres extraction methods and artificial microspheres production is carried out. The data of chemical composition, physical properties and advantages of microspheres in comparison with other fillers types are adduced. The possible methods of microspheres application in various branches of industry are described.

Key words: ash aluminosilicate microspheres, hollow glass microspheres, thermal insulation material, thermal power plant fly ash, glass.

Received July 16, 2012