

## УДК 662.613.1

ПИВЕНЬ А. С., ДОЦЕНКО И. Н., студентки гр. ИЗБ-211 (КузГТУ)  
Научный руководитель КАСЬЯНОВА О. В., к.т.н., доцент (КузГТУ)  
г. Кемерово

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОСФЕР НОВО-КЕМЕРОВСКОЙ ТЭЦ С ЦЕЛЮ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПЛАСТМАСС

Актуальной проблемой природоохранной деятельности в Российской Федерации является нейтрализация и переработка отходов производства. Особенно остро в этой связи стоит вопрос об утилизации золошлаковых отходов (ЗШО), которые образуются на тепло- и электростанциях при сжигании угля. Ежегодно в результате сжигания каменного угля российские электростанции образуют около 18 млн тонн ЗШО, и только 7–28% из них используется для создания функциональных материалов. Общее накопление продуктов сжигания угля на золоотвалах страны превышает 1,5 млрд т, а площади, используемые для их хранения, занимают более 20 тыс. км<sup>2</sup>. При этом, согласно Федеральному классификационному каталогу отходов, ЗШО относятся к V классу опасности. Из-за пыления золоотвалов загрязняется окружающая среда прилегающих районов, что отрицательно влияет как на здоровье людей, так и на продуктивность сельскохозяйственных угодий. Исследования и расчеты рассеивания золы, поступающей в атмосферу с поверхности ЗШО, показывают, что при сильном ветре концентрация золы, превышающая предельно допустимую, может наблюдаться на расстоянии до 4 км от кромки отвала [1–4].

Расширение областей применения ЗШО, образующихся на угольных ТЭЦ и ГРЭС в РФ в качестве сырья для производства новых видов материалов, является одной из первоочередных экологических задач.

Одним из ценных компонентов в ЗШО являются микросферы. Это полые частицы (см. рис. 1а), которые образуются при высокотемпературном факельном сжигании угля. Внутренняя полость частиц заполнена в основном азотом и диоксидом углерода [5]. На рисунке 1 представлен общий вид микросфер. Как видно из рис. 1б, микросферы — это порошок светло-серого цвета с черными вкраплениями.

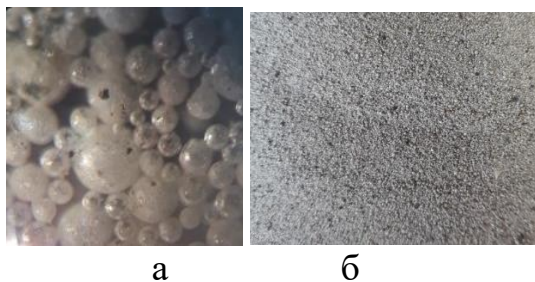


Рисунок 1. Общий вид микросфер Ново-Кемеровской ТЭЦ (г. Кемерово)

В РФ основным направлением применения микросфер является строительная индустрия. Между тем, в специализированной литературе имеются рекомендации о возможности использования микросфер в качестве катализаторов окисления, сорбентов для удаления примесей различной природы из сточных вод, а также наполнителей для изделий из керамики и пластмасс [6–10].

В данной работе представлены результаты исследования свойств микросфер, получаемых на Ново-Кемеровской ТЭЦ, с целью использования их в качестве наполнителя для пластмасс.

Выбор наполнителей для пластмасс во многом определяется формой частиц [11]. Дисперсные наполнители по форме частиц подразделяются на сферические (стеклосферы), пластинчатые или чешуйчатые (слюда, тальк, каолин, графит, гидроксид алюминия). Форма частиц влияет на взаимодействие и характер упаковки в полимерной матрице, а также на технологические и эксплуатационные свойства изделий из ПКМ. Известно, что при введении наполнителя в полимер вязкость системы увеличивается тем больше, чем сильнее его форма отличается от сферической. На рис. 1а видно, что исследуемые микросферы имеют сферическую форму частиц.

Эффективность применения микросфер в качестве функциональных материалов определяется в первую очередь размерами частиц и их распределением (полидисперсностью). К примеру, размер частиц влияет на процесс формирования и параметры дисперсной структуры композиционного полимерного материала (ПКМ), а также на эпюру полей напряжений и, следовательно, на свойства ПКМ.

Дифференциальная кривая распределения микросферы по фракциям представлена на рис. 2.

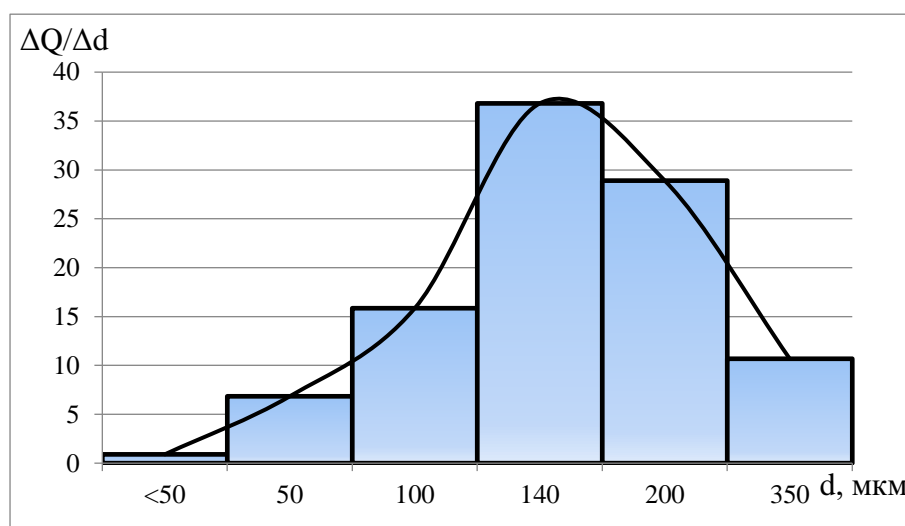


Рисунок 2. Дифференциальная кривая распределения микросфер Ново-Кемеровской ТЭЦ по фракциям

Как видно из рис. 2, наибольшее количество составляют частицы  $d=0,14$  мм и частицы  $d=0,2$  мм (36,8% и 28,9% соответственно). Частицы с размером менее 0,05 мм составляют меньше 1%.

Частицы  $d=315$  мкм представляют собой порошок (см. рис. 3), состоящий из микросфер темно-серого цвета с черными и белыми вкраплениями. Черные вкрапления — по-видимому, магнитные гранулы в виде магнетита, несгоревшие угольные частицы.



Рисунок 3. Внешний вид микросфер определенных фракций

На рисунке 3 также видно, что с уменьшением размера частиц наполнитель становится более однородным, цвет его изменяется (светлеет), что говорит об уменьшении количества включений. Кроме того, в этом случае наблюдается увеличение насыпной плотности. Так, насыпная плотность исходных микросфер  $\rho_{\text{нас}}=0,32$  г/см<sup>3</sup>, а фракции с размером частиц  $d=100$  мкм —  $\rho_{\text{нас}}=0,37$  г/см<sup>3</sup>.

Для создания ПКМ необходимы такие характеристики, как истинная ( $\rho$ ) и насыпная плотность ( $\rho_{\text{нас}}$ ), содержание влаги и летучих веществ ( $W$ ), кислотный показатель (рН, который характеризует суммарную химическую природу наполнителя), максимально объёмная доля наполнения ( $\phi_{\text{max}}$ ). Используя стандартные методики [12], мы определили основные характеристики микросфер Ново-Кемеровской ТЭЦ, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства микросфер Ново-Кемеровской ТЭЦ

Наполнитель	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{нас}}$ , г/см <sup>3</sup>	$W$ , %	$\phi_{\text{max}}$ , %	рН
Микросферы	< ,789	0,32	0,18	53	6

Анализ экспериментальных данных показал, что по размеру частиц исследуемые микросферы полидисперсны и относятся к группе крупнодисперсных наполнителей ( $d \geq 40$  мкм) [13]. Увеличение размеров частиц вызывает повышение концентрации напряжений в полимерной матрице: так, чем больше частица наполнителя, тем раньше при нагружении возникает пора и тем быстрее она растёт, захватывая соседние и объединяясь в макроскопический разрыв. Как следствие, с ростом размера частиц уменьшается предельное удлинение. При прочих равных условиях использование более мелких частиц приводит к более высоким значениям прочности материалов. Между тем в технологии получения ПКМ с целью увеличения степени наполнения рекомендуют применять наполнитель с разным размером частиц. Данные рекомендации исходят из того, что в зазорах

между крупными частицами могут располагаться мелкие. Так, для создания высоконаполненных ПКМ (80–90% объемных) применяются особые, полифракционные (плотные) составы наполнителей; частицы такого наполнителя могут различаться по размерам в 6–100 раз. Для создания ПКМ на основе полученных данных мы рекомендуем использовать фракции с размером частиц  $d \leq 100$  мкм.

Для введения микросфер в полимерную матрицу необходимо их высушить ( $W=0,18\%$ ); допустимое содержание влаги и летучих веществ в ПКМ не должно превышать 0,04%. Сверхнормативное содержание влаги и летучих веществ приводит к образованию в изделиях пор и пустот, в результате чего уменьшается взаимодействие частиц наполнителя и полимерной матрицы и, как следствие, ухудшаются свойства ПКМ.

Характер упаковки частиц наполнителя (максимальная объемная доля наполнителя  $\phi_{\max}$ ) является верхним граничным пределом содержания наполнителя в двухфазном материале. Чем больше  $\phi_{\max}$ , тем большее количество наполнителя можно ввести в систему без существенного ухудшения технологических свойств (вязкости расплава). Максимальная объемная доля наполнителя относится к факторам, определяющим ударную вязкость дисперснонаполненных полимерных композиций. При рыхлой упаковке наполнитель занимает больший объем — следовательно, он более эффективно уменьшает непрерывность матрицы; в результате в ПКМ наблюдается большое количество концентраторов напряжения. Так как матрица в основном поглощает энергию удара, то наполнители, имеющие высокую плотность упаковки частиц, уменьшают ударную вязкость значительно меньше при одинаковой их объемной доле, чем наполнители с менее плотной упаковкой частиц. В зависимости от назначения изделия, изготовленного из композиционного материала, упаковка частиц наполнителя может различаться. К примеру, в одном случае распределение частиц должно обеспечивать максимальную плотность упаковки, в другом — минимальную.

Для оценки пригодности микросфер в качестве наполнителя пластмасс необходимо также знать химический состав и природу поверхности наполнителя. В случае минеральных наполнителей определить эти параметры довольно сложно, поэтому их суммарную химическую природу принято оценивать по значению pH водной вытяжки, так как знание данного показателя необходимо для подбора ПАВ. Согласно значению pH водной вытяжки, поверхность частиц исследуемых микросфер является слабокислой.

#### Список литературы:

1. СГК Online. - URL: <https://sibgenco.online/news/element/na-kef-2023-eksperty-nazvali-usloviya-dlya-populyarizatsii-retsiklinga-zoloshlakov/>
2. Оценка воздействия на окружающую среду золошлаковых отходов от котельных центральной экологической зоны Байкальской природной территории / Н. Д. Шаванов, Е. А. Руш, П. П. Панков, Н. А. Коновалова // Endless Light in Science : электронный журнал. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-vozdeystviya-na-okruzhayuschuyu-sredu-zoloshlakovyh-othodov-ot-kotelnyh-tsentralnoy-ekologicheskoy-zony-baykalskoy>. – Дата публикации: 2023.

3. Даянова, С. А. Анализ гранулометрического состава золошлаковых отходов ТЭЦ Кемеровской области / С. А. Даянова, Н. В. Гилязидинова // Научный журнал Архивариус. – 2021. – Том 7. – С. 27-28.
4. Немущенко, Д. А. Исследование зол уноса угольных электростанций как потенциального сырья для строительной индустрии / Д. А. Немущенко, В. В. Ларичкин // Эксперт: теория и практика : электронный журнал. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-zol-unosa-ugolnyh-elektrostantsiy-kak-potentsialnogo-syrya-dlya-stroitelnoy-industrii>. – Дата публикации: 2023
5. Кизильштейн, Л. Я. Следы угольной энергетики / Л. Я. Кизильштейн // Наука и жизнь 2008. – № 5. – С. 66–73.
6. Роговенко Е.С., Кушнерова О.А., Фоменко Е.В. Характеристика узких фракций микросфер летучих зол как основы облегченных высокопрочных материалов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2. 2019. №2. С. 248-260.
7. Марков, А. Ю. Свойства топливных зол различных типов как компонентов битумной эмульсии / А. Ю. Марков [и др.] // Строительные материалы и технологии 2020. – №2 (88). – С.67–76.
8. Пичугин, Е. А. Аналитический обзор накопленного в российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов электростанций / Е. А. Пичугин // Проблемы региональной экологии 2019. – №4. – С. 77–87.
9. Байжомартов, Б. Б. Разработка технологии переработки и использования золы уноса ТЭС / Б. Б. Байжомартов [и др.] // Межд. Российско-казахстанский симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса» Кемерово, 16–17 октября 2017 г. – С.67.
10. Фоменко, А. И. Характеристика микросфер золы уноса для их использования в качестве сорбента / А. И. Фоменко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – № 19(6). – С. 696-702.
11. Берлин, А. А. Принципы создания композиционных материалов / А. А. Берлин [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
12. Бабаевский, П. Г. Практикум по полимерному материаловедению [Текст] / под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.: ил.
13. Власов, С. В. Основы технологии переработки пластических масс / С. В. Власов, Э. Л. Калинин, Л. Б. Кандырин. – М.: Химия, 1995. – 528 с.