

空心微珠开发与应用

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF HOLLOW MICROBALL

李策镭

一、概 况

随着人口的剧增与现代工业的迅速发展,我国的自然资源将面临日益紧缺的局面。如何合理利用有限的宝贵资源,是一个很值得注意的问题。以一直被人们称做“工业废渣”的粉煤灰为例,如能充分加以利用,就可以有效地节省自然资源,节约能源,并有利于保护环境,使火电厂排放的大量粉煤灰成为“人工矿物”资源。目前,我国火电厂每年排放粉煤灰量已居世界第三位,达 5 300 万吨,其中综合利用约 1 300 万吨,利用率为 24.5%。建国以来,历年累计储灰量达 10 亿吨,占用土地 20 万亩。预计本世纪末,全国火电厂每年粉煤灰渣的排放量将达 1.6 亿吨以上,累计占用土地将达 50 万亩。如还不大量开辟粉煤灰的利用途径,将不仅是对资源的浪费,还会继续侵占大量农田,污染环境,吞没大片绿色植物,造成严重公害。

早在 50 年代初,我国便开始了粉煤灰的试验研究与应用工作。至今,粉煤灰已较广泛地用于制砖、混凝土、砂浆、水泥、加气混凝土、砌块、墙板、陶粒、水工建筑、改良土壤及筑路等。在开发和利用空心微珠方面,则仅有十来年的时间。据调查,国内 80 余个火电厂排放的粉煤灰中,空心微珠数量约占 50~70%。

在国外,粉煤灰中的空心球形颗粒最早称为微型空心玻璃球。到 70 年代初称为“煤胞(Cenosphere)”。

在国内,将粉煤灰中的微小空心球形颗粒命名为“空心微珠”,其中包括视比重小于 1 的漂珠,视比重大于 1 的沉珠,统称为空心微珠。

近年来,我们着重试验研究了视比重小于 1 的空心漂珠,并取得了导热系数、导温系数、比热、蓄热系数、介电性能、折射率、软化温度及化学成份等一系列有价值的试验数据,为空心微珠的开发利用提供了依据。空心微珠是一种多功能的新型材料,可用作工业炉窑的轻质与超轻质隔热耐火材料,并已在冶金工业中成功地制成了保温帽和绝热板,在海洋开发领域制成了浮力材料。此外,空心微珠还应用于防火涂料、炸药、玻璃钢、耐磨材料、塑料及低比重油井水泥等。

二、空心微珠的化学物理特性

我国火力发电厂燃用的煤种,主要是烟煤,其次是无烟煤,再次是褐煤。由于煤种、煤质、炉型、炉温及燃烧工况等的不同,粉煤灰中空心微珠的化学成份、物理性质也有较大的差异。

我国粉煤灰的化学成份和主要物理性质见表 1 和表 2。

表 1 粉煤灰化学成份 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	烧失量
范围	31.12	11.88	3.77	0.76	0.11	0.27	0.10	0.11	1.10
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
	60.76	35.58	37.52	9.58	1.93	2.68	0.60	1.84	26.46
均值	51.30	27.70	8.23	3.02	0.98	1.11	0.29	0.43	6.45

表 2 粉煤灰的物理性质

	容重 (公斤/米 ³)	视比重 (克/厘米 ³)	筛析细度 (%)				比表面积(米 ² /克)		熔点 (℃)
			>200微米	>80微米	80~45微米	<45微米	氮吸附法	透气法	
范围	531~ 1261	1.92~ 2.85	0.22~ 32.76	0.6~ 77.8	2.2~ 32.5	13.4~ 97.3	0.8~ 19.5	0.1176~ 0.6531	1068~ 1559
均值	780	2.13	4.17	22.23	17.99	59.78	3.40	0.3298	1442

空心微珠与粉煤灰有很大的差异。一般从宏观上来区分,粉煤灰只作为建筑材料使用,而空心微珠可作为高级工业原料。这主要是因为空心微珠有其特殊的多功能特性。现将我国空心微珠的化学、物理性质介绍如下:

1. 外观: 圆球形
2. 容重: 250~400 公斤/米³
3. 视比重: 0.5~0.75 克/厘米³
4. 粒度: 1~300 微米
5. 比电阻: $10^{10} \sim 10^{13}$ 欧姆·厘米
6. 导热系数: 0.07~0.095 千卡/米·时·度
7. 导温系数: 0.000903~0.0015 米²/时
8. 蓄热系数: 1.17~1.48 千卡/米²·时·度
9. 比热: 0.195~0.225 千卡/公斤·度
10. 熔点: >1400℃
11. 折射率: 1.5~1.6
12. 化学成份: 见表 3

表 3 空心微珠化学成份

成 份	含 量 (%)	成 份	含 量 (%)
SiO ₂	51.32~65.98	K ₂ O	1.46~3.94
Al ₂ O ₃	22.02~44.80	Na ₂ O	0.72~1.06
Fe ₂ O ₃	1.61~8.73	TiO ₂	1.31~3.02
CaO	0.49~3.35	SO ₃	0.11~0.18
MgO	0.81~1.96	烧失量	0.21~2.36

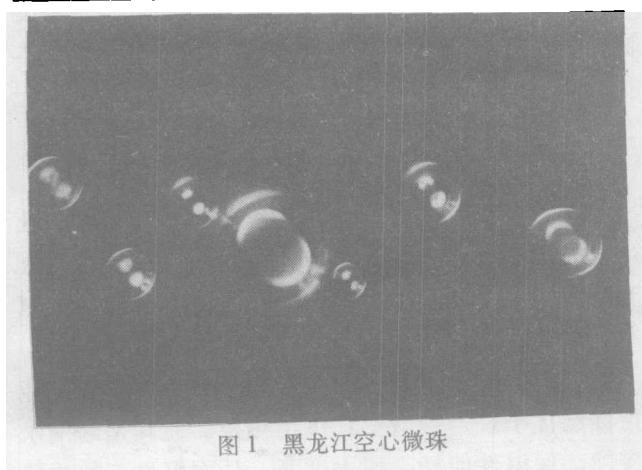


图 1 黑龙江空心微珠

试验研究结果表明,空心微珠具有颗粒微小、球形、空心、质轻、绝热、隔音、耐高温、电绝缘、耐低温、热稳定性好及强度高等多功能

特性,所以,空心微珠有着非常广泛的应用领域。

空心微珠的外观形貌,见图 1、2、3 和 4。

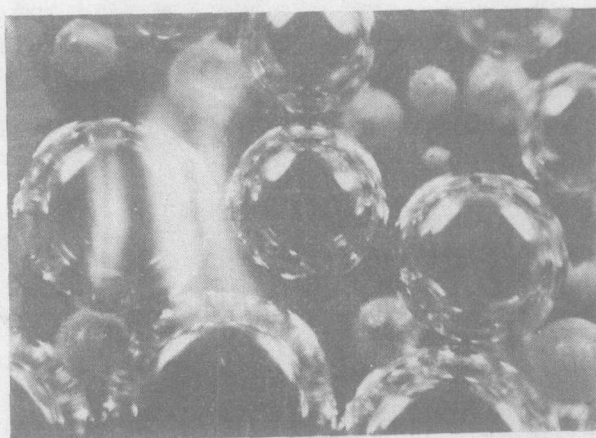


图 2 湖北空心微珠

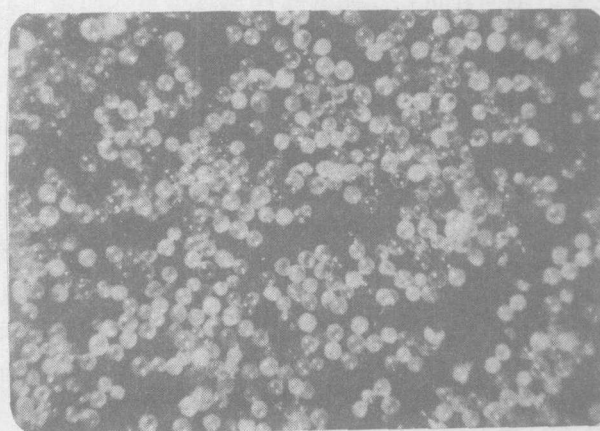


图 3 河北空心微珠

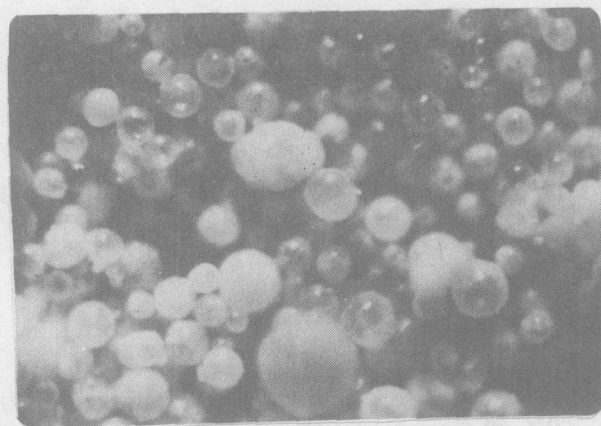


图 4 山东空心微珠

三、空心微珠的分选方法

目前,国内外从粉煤灰中分选空心微珠的方法大致可分为两种:一种是干法机械分选;一种是湿法分选。这两种选取方法在实践中都是可行的,但需要根据具体情况选择。

我国采用干法机械提选空心微珠几年前已初具规模,每日可处理粉煤灰约30吨。这种分选工艺包括选取空心微珠、选碳、选铁及空心微珠的多种粒级分选。

近年来,我国已建成年处理粉煤灰6万吨规模的浮选厂,可以从灰中选取微珠,回收精碳及优质灰等产品,这对于实现粉煤灰的资源化、商品化及保护环境都具有较大的经济及社会效益。

国内外火电厂排放出的大量粉煤灰至今尚未得到较好的治理与利用,主要有以下几个原因:一是在很长时期内将粉煤灰称为工业废渣,视为火山灰质材料,由于人们思想认识上的偏见,只是把粉煤灰作为建筑材料利用;二是过去对粉煤灰的特性缺乏深入系统的研究,因而很难对粉煤灰作出定性和定量的全面评价;三是对粉煤灰这个量大而集中的“人工矿物资源”缺乏足够的认识,因而也没有采取相应的对策。此外,还有政策和资金等因素。

长期以来粉煤灰中被埋没的“珍珠”一直未受重视,直至70年代才引起世界各国的关注。

在我国火电厂排放的粉煤灰中,可以用提选的空心微珠开发多种产品,如从粉煤灰中选碳供作燃料,选出铁精粉作为炼铁原料,或作为洗煤的重介质,以及从灰中提取稀有金属锆、钒、铀、钼、钨等。这样就可以化害为利,变废为宝,使之成为有经济价值的组分。

四、空心微珠的应用途径

目前,世界许多国家都在积极探索空心微珠的应用途径,并已将空心微珠用于塑料、玻璃钢、橡胶、油漆、绝热材料、耐火材料、电绝缘材料、防火涂料、潜艇、救生艇、深海搬运工具及宇航等领域。

本文扼要介绍我国空心微珠的几种用途。

1、空心微珠轻质隔热耐火材料

我国利用空心微珠生产轻质隔热耐火砖的发展较快,现已有几十个厂家,批量生产体积密度为0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8及1.0克/厘米³的空心微

珠轻质隔热耐火砖。北京、上海、成都、西安、鞍山、哈尔滨及南昌等地的热处理工业炉已采用0.4克/厘米³与0.6克/厘米³的空心微珠轻质砖作炉衬材料,可节电30~50%,有的综合节电效果可达60%。长期使用温度为1000~1250℃。而国内生产的普通硅酸铝纤维炉衬,在相同的条件一般仅节电20~30%,而且长期使用温度<1000℃。

近年来,国内又制成高强度漂珠系列轻质砖,并在几个省市投产,其产品性能优、外观美,砌筑性好,尤其是抗压强度高,比我国现行国家标准规定的强度高5~10倍。

空心微珠轻质隔热耐火砖的主要特点是容重轻、热导率低、导热系数小、耐高温、热稳定性好,特别是在高温下导热系数递增率小,以及能有效地减少辐射传热。所以,我国正在各种工业炉窑中,积极推广空心微珠轻质砖,这必将带来巨大的节能效益。

2、空心微珠保温帽

保温帽(又称冒口)是铸型的一部分,用以盛贮金属液,防止铸件由于金属冷却凝固收缩时形成的缩孔。

我国于1984年研制成功空心微珠保温帽,其制品容重为400公斤/米³,在1000℃时,导热系数为0.18千卡/米·时·度,在1250℃(恒温2小时)时线变化为0.35~3.44%,室温下抗压强度大于2兆帕,耐火度大于1600℃。

空心微珠保温帽的综合性能指标优于国内现有各类保温帽,并使铸件工艺出品率达到70~80%,有的高达87.67%,而且在生产中每使用1吨空心微珠保温帽制品,便可以节约20吨钢水。

空心微珠保温帽具有保温绝热性能好,耐火度高,成型工艺简易,操作方便,材料来源广,成本低廉等优点,而且在使用过程中无烟、无味、无毒,呈块状脱落,不粘附铸件及不污染环境。

3、空心微珠绝热板

绝热板是一种轻质不烧耐火材料。在钢铁工业中,绝热板是在浇铸镇静钢钢锭模时与发热顶板配套使用,一般可有效降低钢锭切头率,提高成材率。

国内研制和生产的空心微珠绝热板,各项性能指标已优于普通硅酸铝纤维绝热板,尤其是耐钢水侵蚀、保温性能好、耐火度高,从而可显著的改善钢锭的表面及内部质量。

1986年我国研制成功的空心微珠绝热板,已达到如下技术指标:

体积密度	0.5克/厘米 ³
耐火度	1 690℃
导热系数	0.138千卡/米·时·度 (1 000℃时)
高温线收缩	无收缩(1 200℃, 小时)
室温抗折强度	>2兆帕
耐钢水侵蚀	<1.5毫米
残余水分	<0.5%

使用空心微珠绝热板可明显使钢锭帽部缩孔浅平, 表面光滑, 因而能将我国现有的钢锭成坯率提高 1.66% 以上。

4、空心微珠浮力材料

在海洋开发中, 需要大量优质的浮力材料。建造现代化潜艇, 救生艇, 开发海底油田更迫切需要优质浮力材料。

近年来, 我国已用优质空心微珠作主要原料研制成功新颖的复合型浮力材料, 其最突出的优点是: 低密度、保温隔热性好、耐气候性强、电绝缘、比强度高、可承受高的静水压力、不易造成破坏性的破坏、在使用期间吸水率小等。该浮力材料已达到国际先进水平, 其具体性能指标:

(1) 体积密度 <0.5 克/厘米³

(2) 吸水率:

在 0~10 兆帕, 压力循环 500 次, 吸水率为 0.94%

在 15 兆帕压力下:

一昼夜吸水率为 2.135%,

七昼夜吸水率为 2.9%。

(3) 拉伸强度: 4.4 兆帕

(4) 拉伸模量: 0.12 兆帕

(5) 压缩强度: 28.87 兆帕

(6) 压缩模量: 0.12 兆帕

(7) 冲击韧性: 1.76 (公斤-厘米) / 厘米。

这种新型浮力材料已用于国产救生艇, 其成本远低于国际市场价格。从而为我国今后的海底矿藏

开发, 船舶、舰艇和海上工厂的建造等, 提供了优质而廉价的材料。

5、空心微珠塑料填充剂

空心微珠是一种比较理想的塑料填充材料, 因为空心微珠是完美光滑的球体, 具有比重低, 耐压强度高, 化学稳定性好, 各向同性及分散性好, 加工性能好等优良特性, 所以, 能显著加大填充量, 节省树脂, 同时可减少收缩与应力集中, 从而起到改性的作用。此外, 还能较大地降低成本。目前, 国内已生产出添加微珠的塑料制品, 包括各种塑料板材、管材、门、窗、家俱、办公及卫生用俱等。

6、空心微珠低比重油井水泥

在石油钻井作业中, 为了防止井漏, 常需选用各种减轻剂添加于油井水泥中, 以便配制成低比重水泥用以固井, 来改善水泥浆的流动性和可泵性, 提高固井质量。

从 1983 年至今, 国内采用空心微珠配制低比重油井水泥, 已取得较理想的效果。在油井水泥中添加空心微珠是为了利用空心微珠特有的光滑球形颗粒及其质轻、比重小、吸水率低、分散性好及强度高等多功能特性, 起到缓凝、分散、绝热、耐高温、改善流动性与可泵性的效用。近年来, 使用空心微珠配制的水泥浆比重为 1.22~1.4 克/厘米³, 经实际固井工程应用表明, 优于现有各类型的减轻剂。用空心微珠配制的低比重水泥, 用于高温深井的脆弱地层时, 能显著降低压力, 并对防止井漏起重要作用。此外, 我国空心微珠用于防火涂料、玻璃钢、炸药、泡沫材料、耐磨材料及橡胶等行业也都取得了可喜的效果。

虽然我国的空心微珠开发与利用起步较迟, 但是, 在应用空心微珠的广度及深度方面进展较快, 并且有些项目或产品已取得举世瞩目的成就!

本文作者李策镛(Li Celei)系能源部电力建设研究所高级工程师。