

СЕКЦИЯ 13. КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.

ПОДСЕКЦИЯ 1. ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ.

281

извлечении отдельных компонентов золошлаковых смесей и выборе переработки. Золу Краснокаменской ТЭЦ по полученным данным можно отнести к группе скрыто активные в связи с чем основным направлением использования золошлаковых материалов является: дорожное строительство, производство изделий, твердеющих при тепловой обработке с активаторами, требует интенсификации твердения. Химический состав золошлаковых отходов показывает, что большая часть состоит из оксидов кремния, алюминия, кальция, и железа. Содержание оксидов железа делает золу ценным химическим сырьем для цветной и черной металлургии, сельского хозяйства в качестве минерального удобрения.

Литература

1. Власова В.В. Разработка технологии комплексного извлечения полезных компонентов из золошлаковых отходов ТЭС Иркутской области: Дис. ... канд. техн. наук. – Иркутск, 2005 г. – 182 с.
2. Виноградов Б.Н., Высоцкая О.Б. Методы оценки качества зол ТЭС / Химия твердого топлива. – Москва, 1990. – № 4. – С. 139 – 143.
3. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства). – М.: Стройиздат, 1979.
4. Коробочкин В.В., Крашенинникова Н.С., Эрдман С.В., Фролова И.В. Химическая технология неорганических веществ: Лабораторный практикум. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 172 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В ЗОЛО-ШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ СЕВЕРСКОЙ ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛИ

В.В. Седлецкая, Р.В. Ширей

Научный руководитель доцент Д.А. Горлушко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

При сжигании углей минеральные компоненты преобразуются в золу и шлак, которые складываются как отходы энергетического производства в золоотвалах [1]. Химические и минерально-фазовый составы, строение и свойства золо-шлаковых материалов зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима сжигания, способности их улавливания и удаления, места отбора из отвалов. Золо и шлаки ТЭЦ имеют сложный химический и минералогический составы. Химический состав ЗШМ от сжигания углей в России и некоторых зарубежных странах представляет в основном SiO_2 и Al_2O_3 . Кроме того, в состав входят также Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , SO_3 и другие.

Уровень утилизации этих отходов в России составляет около 4-5%; в ряде развитых стран - около 50%, во Франции и в Германии – 70%, а в Финляндии – около 90% их текущего выхода. В этих странах применяются в основном сухие золы, и проводится государственная политика, стимулирующая их пользование. Так, в Польше резко повышена цена на землю под золоотвалы, поэтому ТЭЦ доплачивают потребителям с целью снизить собственные затраты на их складирование. В Китае золы доставляются потребителям бесплатно, а в Болгарии сама зола бесплатна. В Великобритании действуют пять региональных центров по сбыту зол [3].

В России выход золо-шлаковых отходов составляет 22,5 млн т/год, а используется 1-3 млн т/год (5-13%). Прогнозируется повысить использование этих отходов к 2020 г. до 30-50%, а к 2030 г. – до 60-80%. Золоотвалы являются источником загрязнения не только водоемов, но и воздушного бассейна, причем значительно более ощутимым, чем дымовые трубы. Сброс воды, используемой для транспортировки золы и шлака, даже после отстаивания загрязняет водоемы, губит рыбу и так далее. Утилизация отходов ТЭС может решить многие вопросы, связанные с дефицитом строительных материалов и возможностью получения продукции с меньшими издержками производства [4].

Зола-унос и золо-шлаковые смеси отвалов ТЭС могут применяться при изготовлении различных строительных материалов: цементов, силикатного и глиняного кирпича, бетонных камней, пористых заполнителей для бетонов, асфальтобетона и др. Топливный шлак может быть использован при производстве тяжелого и легкого бетонов.

Золу и шлак можно использовать как минеральные добавки к глине при производстве кирпича, керамической плитки, черепицы, дренажных труб.

Прежде всего, золо-шлаковые материалы служат заменой песка, применяемого в качестве заполнителя бетонов и строительных растворов. При достаточно высоком содержании извести их можно использовать вместо цемента. По масштабам возможного применения бетоны – главное направление, которое может решить проблему ликвидации золоотвалов путем их полной утилизации [1].

Качественными показателями зол различных видов, согласно [2], являются:

1. Содержание свободного оксида кальция.
2. Содержание оксида магния.
3. Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO_3 .
4. Содержание щелочных оксидов в пересчете на Na_2O .

Золо в зависимости от качественных показателей подразделяются на 4 вида:

I – для железобетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетонов;

II – для бетонных конструкций из тяжелого и легкого бетонов, строительных растворов;

III – для изделий и конструкций из ячеистого бетона;

IV – для бетонных и железобетонных изделий и конструкций, работающих в особо тяжелых условиях (гидротехнические сооружения, дороги, аэродромы и другие).

Содержание свободного оксида кальция является одним из основных параметров зол, используемых в строительстве.

Целью данной работы было определение содержания свободного кальция ускоренным методом.

Методика определения содержания свободного кальция ускоренным методом по [2].

1. Аппаратура, реактивы и растворы

- Сахароза, 10 %-ный раствор по ГОСТ 58 33.
- Кислота соляная 0,1 н раствор по ГОСТ 3118.
- Фенолфталеин (индикатор), 1 %-ный спиртовой раствор по ТУ 609-53-60.

2. Проведение анализа

Навеску золы массой 1,5 г растирают в агатовой ступке в течение 5 мин. Навеску свежерастертой золы массой $(0,2 \pm 0,0002)$ г помещают в стакан вместимостью 500 см^3 , добавляют 100 см^3 10%-ного раствора сахарозы и перемешивают в магнитной мешалке в течение 10 мин, после чего фильтруют в коническую колбу вместимостью 500 см^3 . С помощью пипетки отбирают 50 см^3 фильтрата и переносят в колбу вместимостью 250 см^3 , прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором соляной кислоты. Титрование проводят по каплям до исчезновения окраски.

3. Обработка результатов

Массовую долю свободного оксида кальция в процентах вычисляют по формуле

$$\text{CaO}_{\text{св}} = \frac{V \cdot V_1 \cdot 0,002804}{V_2 \cdot m} \cdot 100,$$

где V – объем раствора HCl, пошедший на титрование, см^3 ;

V_1 – объем исходного раствора, см^3 ;

V_2 – объем аликвотной части раствора, см^3 ;

0,002804 – количество оксида кальция, соответствующее 1 см^3 0,1 н раствора соляной кислоты;

m – масса навески пробы, г [2].

Были проведены эксперименты по определению содержания свободного кальция в золо-шлаковых материалах Северной теплоэлектростанции. Объектами исследования являлись фракции $(-0,04+0)$ мм и $(-0,063+0,4)$ мм, полученные в результате отсева на ситах. Полученные значения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержания свободного оксида кальция в различных фракциях золы

Механическое воздействие на золу	Размер фракции, мм	Содержание CaO	
		ω , %	ω ср, %
Растирание	-0,04+0	4,51	4,77
		5,02	
		5,61	
		3,93	
	-0,063+0,4	4,20	3,92
		3,64	
3,72			
Без растирания	-0,04+0	4,07	2,66
		2,52	
		2,80	
		3,08	
	-0,063+0,4	2,24	2,94
		3,36	
		2,52	
		2,81	
		3,08	
		3,08	

В ходе экспериментов было выявлено, что наибольшее процентное содержание свободного оксида кальция 4,77% содержится во фракции $(-0,04+0)$ мм при растирании золо-шлакового материала в керамической ступке. Данная фракция золо-шлакового материала Северной теплоэлектростанции, согласно [2], относится к категории применения (I,II). Наименьшее значение во фракции $(-0,04+0)$ мм без растирания составило 2,66%, что соответствует категории IV.

В дальнейшем планируется исследовать содержания свободного оксида кальция в образцах золо-шлаковых материалах Северной теплоэлектростанции, подвергнутых прокаливанию при различных температурах.

Литература

1. Андреева Н.Г. Проблемы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ и возможные пути их решения // Ползуновский вестник. – 2011. – №4-2. – С. 164 – 166.
2. ГОСТ 25818-91. Зола-уноса тепловых электростанций для бетонов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 12 с.
3. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. – Санкт-Петербург, 2011. – №4. – С. 16 – 21.
4. Фурсов В.В., Балюра М.В. Исследование морозоустойчивости золошлаковых отходов тепловых электростанций для целей строительства // Вестник ТГАСУ. – Томск, 2013. – №1. – С. 243 – 252.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПЛОТНОСТИ ТОКА НА СКОРОСТЬ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КАДМИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ**

А.В. Скобелкина, С.Е. Пугачева, А.С. Долинина

Научный руководитель профессор В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В последние годы большое применение находят высокодисперсным материалам (нанопорошкам), обеспечивающим прогресс в материаловедении. Уникальные свойства наноматериалов зависят как от особенностей отдельных частиц (кристаллитов), так и их взаимодействия между ними. Основной характеристикой нанокристаллических материалов является дисперсность. Структура высокодисперсных материалов зависит от способа получения. Эффективным методом изменения структурных характеристик твердого тела является уменьшение размеров зерен. Разнообразие уникальных свойств нанопорошков связано со специфическим характером состояний атомов и электронов в малых частицах (1-10 нм), являющихся основными морфологическими элементами ультрадисперсных сред, и увеличением доли их поверхностного вклада в общие свойства системы [1]. Известно несколько способов получения высокодисперсных порошков оксидов металлов, такие как плазмохимический синтез, метод осаждения, золь-гель метод, метод восстановления и термического разложения, электрохимический метод.

Целью работы является исследование кинетики разрушения кадмия при его электрохимическом окислении под действием переменного тока в растворах хлорида натрия, определение оптимальных параметров проведения процесса для наибольшего выхода продукта. В результате реакции образуется оксид кадмия, который находит широкое применение во многих отраслях [2]:

- используют при нанесении антикоррозионных покрытий на металлы, применяемые в судостроении, авиации и автомобильной промышленности;
- в гальванотехнике;
- кадмиевые электроды используют в аккумуляторах;
- оксид кадмия является катализатором для реакций гидрогенизации и дегидрогенизации;
- используется как компонент при производстве специальных стекол, антифрикционных, легкоплавких и ювелирных сплавов.

Исследование кинетики электрохимического окисления кадмия с использованием переменного тока промышленной частоты проводилось согласно методике, изложенной в [3]. На скорость процесса образования оксида кадмия наибольшее влияние оказывают следующие факторы: плотность переменного тока, состав и концентрация электролита и температура электролиза. Одним из основных факторов, влияющих на процесс электрохимического окисления металла на переменном токе, является концентрация электролита. Вместе с тем большое влияние на скорость процесса оказывает плотность переменного тока. Были проведены опыты электрохимического окисления кадмия в растворе хлорида натрия при различных концентрациях (3, 5, 10, 15, 20 и 25 % мас.) и плотностях тока 1, 2 и 3 А/см². Температура проведения процесса поддерживалась постоянной и равна 95оС. При проведении исследований в качестве объектов были использованы кадмий марки Кд0 ГОСТ 1467-93 [4] (материал электродов) и натрий хлористый ГОСТ 4233-77 [5] (растворы электролита).

С целью определения зависимости скорости разрушения кадмия под действием переменного тока от концентрации раствора электролита проводились эксперименты, в которых использовались растворы, содержащие от 3 до 25 % мас. хлорида натрия и при постоянной температуре. Верхний концентрационный предел обусловлен пределом растворимости хлорида натрия в воде.

Следует отметить, что при плотности тока 1 А/см² электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока протекает с низкой скоростью, вследствие чего проведение процесса при плотности тока менее 1 А/см² является нецелесообразным. При плотности тока равной 3 А/см² наблюдается быстрый разогрев электролита, особенно при низких концентрациях раствора. Это требует в ряде случаев интенсивного охлаждения системы во избежание повышения ее температуры до температуры кипения раствора.

По результатам эксперимента были построены зависимости скорости окисления кадмия от концентрации, представленные на рисунке ниже.

Из рисунка следует, что с уменьшением концентрации раствора хлорида натрия, скорость разрушения кадмия возрастает. Максимальная скорость разрушения кадмия наблюдается при концентрации хлорида натрия 3 %. При высоких концентрациях раствора хлорида натрия скорость окисления кадмия мала. При разных плотностях тока наибольшее значение скорости окисления достигается при минимальной концентрации – 3 % мас. Увеличение плотности тока также приводит росту скорости окисления. Так максимальное значение