

УТИЛИЗАЦИЯ ЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Головатинская И., Преображенская Е.В.

Научный руководитель канд. техн. наук: Стебелева О. П.

МБОУ лицей №8, Сибирский федеральный университет

Актуальность темы. В настоящее время разрабатываются и внедряются технологии переработки техногенного сырья, которые позволяют получать новые материалы с заданными свойствами и максимально извлекать из сырья ценные компоненты. Однако эти технологии энергоемкие, в процессе переработки сырья более 50% энергии расходуется на его дробление и измельчение. Исследования последних лет показали, что для тонкого измельчения отходов с успехом может использоваться энергетически малозатратная технология гидродинамического диспергирования (размельчение в жидкой среде).

Проблема. Теплоэнергетические предприятия Красноярского края развиваются в весьма выгодных условиях – в регионе сосредоточены огромные сырьевые запасы. Например, относительно дешевый уголь позволяет не экономить на тепле и обеспечивает комфортное существование во время долгой холодной зимы. Однако на 1 МВт установленной мощности красноярские теплостанции производят в год 200 тонн золошлаковых отходов. Ежегодно на предприятиях края скапливается 1 млн 200 тонн золы. В Красноярске есть места, где на один квадратный километр за сутки выпадает 5 тонн зольной пыли. И хотя зола углей Канско-Ачинских разрезов считается малоопасной, тем не менее, накапливаясь в больших количествах, она может оказать серьезное негативное влияние на экологическую обстановку в регионе. Последствия такого воздействия можно увидеть невооруженным глазом. Зольная пыль выбрасывается в воздух из труб ТЭЦ и ГРЭС, разносится с золоотвалов ветром и оседает в радиусе нескольких километров.

Разработанность исследуемой проблемы. В работах красноярских ученых [1, 3] для переработки золошлаковых отходов, отвалов горных пород, переработки хвостов обогатительных фабрик, и т.д. предлагается применять различные кавитационные генераторы роторного типа. Обработанное таким способом техногенное сырье наряду с измельчением, приобретает новые, перспективные для промышленного использования свойства. Например, гидродинамическая обработка в течение 2 мин в роторно-пульсационном аппарате золокарбонатной суспензии, используемой в качестве основы для вяжущего, позволяет сократить расход цемента на 30–40% (в зависимости от марки цемента), увеличить прочность бетонов в среднем на 12–25% [3]. В настоящее время эффект гидродинамического воздействия широко используется в промышленности техники, например, в горно-обогатительной промышленности для получения водомасляных эмульсий или обезвоживания масел в нефтеперерабатывающей промышленности; для получения водо-топливных эмульсий в энергетике; повышение выхода металлов из руд; измельчение полимеров и других высокомолекулярных соединений; удаление вирусов из ткани, пораженной инфекцией и т.д.

Гипотеза исследования. Высокэнергетические кавитационные процессы, протекающие в реакторе роторно-импульсного генератора, позволяют уменьшить средний размер зольных отходов, теоретические и экспериментальные исследования в этой области актуальны для разработки эффективных технологий переработки техногенного сырья и его применения.

Цель исследования: оценить возможность метода кавитационной обработки для процессов диспергирования зольных материалов.

Одним из основных факторов, определяющих эффективность технологии гидродинамического диспергирования, является кавитационный эффект (от лат. *cavitas* – пустота), который возникает при резком понижении давления в потоке движущейся жидкости (гидродинамическая кавитация). В жидкости образуются полости, заполненные газом, паром или их смесью (кавитационные пузырьки, каверны). Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже некоторого критического уровня $P_{крит}$. В реальной жидкости $P_{крит}$ приблизительно равно давлению насыщенного пара этой жидкости при данной температуре.

Увеличение скорости потока после начала кавитации вызывает быстрое возрастание количества кавитационных пузырьков. Кавитационные пузырьки группируются, образуя кавитационную область (кавитационную каверну) сложной и изменчивой формы. После перехода в зону повышенного давления рост пузырьков прекращается, наблюдается сокращение размеров пузырьков. Явление возникновения и схлопывания множества пузырьков сопровождается сильным шумом. Пузырьки схлопываются, создавая кратковременные импульсы давления величиной 10^8 Па и более и длительностью порядка 10^{-6} с. Если кавитационная каверна схлопывается вблизи обтекаемого тела или дисперсной среды в жидкости, то многократно повторяющиеся удары и микропотоки вблизи них оказывают разрушающее влияние и приводят к кавитационной эрозии. Импульсы давления способны разрушить даже весьма прочные материалы. На этом принципе основан эффект диспергирования с помощью кавитационной техники.

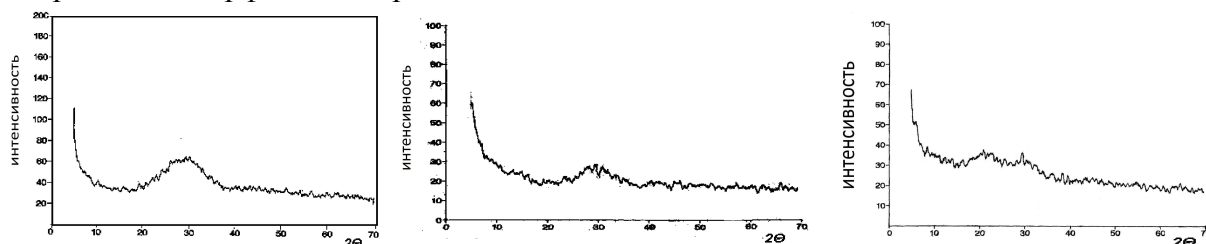
Практическая часть. В работе изучалось кавитационное воздействие на водные суспензии золы Канско-Ачинских углей. Химический состав (% масс.) изучаемого образца золы приведен в таб.1.

Таблица 1. Химический состав образца золы

Соединение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O ₃	K ₂ O
Содержание, %	44,41	0,186	7,82	0,14	5,886	4,71	32,46	1,16	1,82

Диспергирование проводилось в гидродинамическом генераторе роторного типа с двухлопастной крыльчаткой клиновидного профиля в режиме суперкавитации [4]. Мощность двигателя 1 кВт, объем рабочей камеры $3 \cdot 10^{-4}$ м³. При суперкавитационном режиме пузырьки локализуются в хвостовой части нестационарных суперкаверн, возникающих за ротором и реализуется стабильное кавитационное воздействие на диспергируемую фазу без разрушения крыльчатки. Обработывали трехпроцентные водные суспензии порошков золы в течение 2 мин при частоте вращения ротора 10000 об/мин. При этом часть дисперсной фазы выпадала в осадок, часть оставалась в состоянии стабильной взвеси. Осадок и взвесь высушивали в чашках Петри при температуре 250⁰С в течение 72 часов в сушильном шкафу.

Метод рентгенофазового анализа (спектрометр ДРОН-3) показал, что исходный зольный материал представляет собой преимущественно аморфную среду, содержащую некоторое количество кристаллической фазы, не регистрируемой рентгеновским методом. На рис. 1а приведен РФА-спектр исходного материала, вид которого характерен для рентгеноаморфного материала.



а б в
 Рисунок 1. – Спектр РФА а)исходного зольного порошка, б)осадка после диспергирования; в)взвеси после диспергирования

При диспергировании происходит активное разрушение пористой структуры образца, при этом увеличивается степень его аморфности (рис.1 б, в). Как видно, степень аморфности взвеси больше, чем осадка.

Синтеза новых кристаллических фаз в этом образце не обнаружено. Гипотеза о разделении на металлосодержащие фазы образцов после диспергирования осадка и взвеси подтверждаются данными РФА. Так, если в спектр РФА осадка – это одиночное широкое гало, соответствующее фазам *Mn*, то во взвеси наблюдается 2 широких гало - первое соответствует фазе железа, а второе - остаткам фазы *Mn*.

Исследование дисперсности образцов проводились на оптическом микроскопе, сопряженном с компьютером. Наблюдалось изображение поверхности частиц образца с последующим вводом его в компьютер. Измерялся размер частиц, и анализировалась их форма. Характерные снимки зольных материалов до и после кавитационной обработки приведены на рисунке 2.

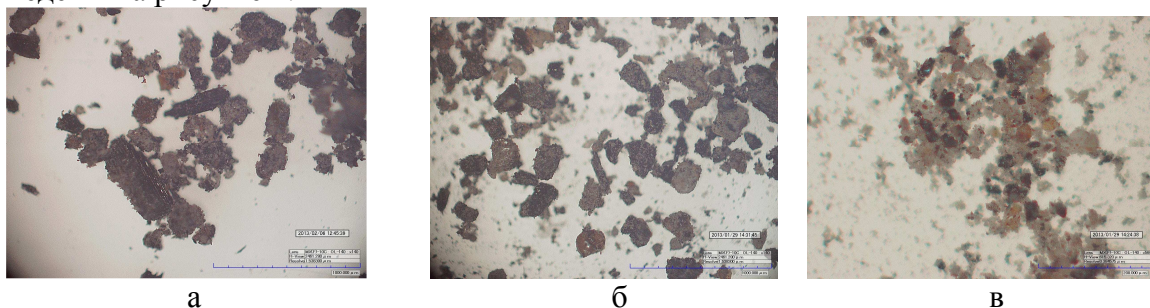


Рисунок 2. а – исходная зола (x140); б – осадок золы после диспергирования (x140); в – взвесь золы после диспергирования (x560)

Частицы неправильной формы, разного размера, на некоторых присутствует металлический блеск. Для получения генеральной совокупности [5] размеров частиц был произведен подсчет линейных размеров частиц, изображенных на микрофотографиях. За линейный размер частицы принимался эффективный диаметр. Размер выборки составил $N=50-200$ частиц. Были найдены числовые частичные интервалы, куда попадают значения диаметра частиц. Количество интервалов рассчитывалось по формуле: $k=1 + 3,2 \lg N$. Для графического изображения эмпирического распределения по данным выборки, были посчитаны относительные частоты (частности) $W_i=n_i/N$, где n_i - количество частиц, попавших в i -ый интервал (рис. 3). По гистограммам распределения размеров частиц можно сделать предположение о том, что генеральная совокупность распределена по нормальному закону.

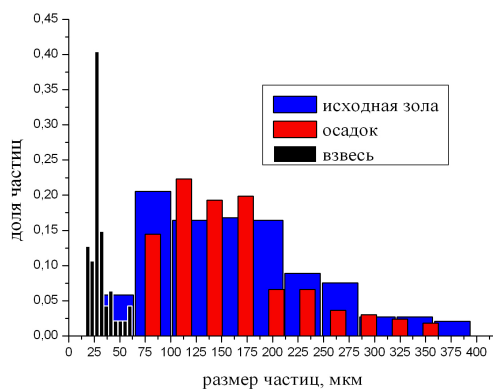


Рисунок 4. Гистограмма относительных частот

Числовые характеристики выборки и генеральной совокупности оценивались по следующим формулам, представленным ниже. Также в таблице 2 представлены рассчитанные значения.

Таблица 2. Числовые характеристики выборки и генеральной совокупности исследуемых образцов золы

Величина	Расчетная формула	Исходная зола	Осадок	Взвесь
Средняя выборочная:	$\bar{x}_e = \frac{\sum_{i=1}^k x_i \cdot n_i}{n}$	184,93	176,03	32,60
Дисперсия выборочная	$D_e = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x}_e)^2$	6050,51	4246,53	120,01
Среднее квадратичное отклонение выборки	$\sigma_e = \sqrt{D_e}$	77,79	65,17	10,96
Генеральная средняя	$\bar{x} \approx \bar{x}_e$	184,93	176,03	32,60
Генеральная дисперсия	$D \approx \frac{n}{n-1} \cdot D_e$	6071,30	4272,27	122,63
Генеральное среднее квадратичное отклонение	$\sigma \approx S_e = \sqrt{\frac{n}{n-1} D_e}$	77,92	65,36	11,07

Анализируя полученные числовые характеристики, можно сделать вывод о том, что обработка увеличивает дисперсность твердой фазы почти в 6 раз до тонкодисперсного состояния.

Выводы. Влияние кавитационной обработки (гидромеханического метода) на зольные материалы влечет оптимизацию процессов их обогащения и выделение из них металлических фаз и их соединений. Выяснено, что помимо широкого применения эффекта кавитации в промышленности, она также может выступать как начальный этап очищения зол – выделение оксидов вплоть до малых концентраций (доли масс. %). Известно, что наличие в составе пеносиликата окислов марганца, железа сдерживает его дальнейшее использование при получении на его основе оптически прозрачных ситаллов. В работе также определили нормальность закона распределения размера частиц твердой дисперсной фазы, полученной после гидродинамического диспергирования и исходной золы по данным оптической микроскопии. Проведенные исследования показали, что используемый гидродинамический генератор роторного типа малой производительности способен размолоть частицы золы почти в 6 раз при концентрации рабочих суспензий не более 3% масс.

Список литературы:

1. Варшавский В.Я. Скворцов Л.С. Грачева Р.С. Новая технология измельчения промышленных отходов//Экология и промышленность России, 2001, – №5. – С.14-17.
2. Усов Б. А. Механоактивированные золы гидроудаления и карбонатные пасты для бетонов и растворов//СтройПРОФИль № 1-2007
3. Смородов Е. А. Физика и химия кавитации / Е. А. Смородов, Р. Н. Галиахметов, М. А. Ильгамов - М.: Наука, 2008. - 226 с.
4. Ивченко, В. М. Кавитационная технология / В. М. Ивченко, В. А. Кулагин, А. Ф. Немчин // ред. акад. Г. В. Логвинович. - Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. – 200 с.
5. Стебелева О.П. Планирование и техника эксперимента [Электронный ресурс] : лаб. практикум / Сиб. федерал. ун-т ; сост.: О. П. Стебелева, Т. А. Кулагина - Красноярск : СФУ, 2013. - 54 с.