

- Norwegian Arctic // Atmospheric Environment. – 1989. – V. 23, № 11. – P. 2551-2569.
7. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
 8. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М: Госкомгидромет СССР, 1991. – 693 с.
 9. Кузнецова О.В., Коржова Е.Н., Степанова Т.В. Оценка правильности результатов фотометрического определения Mn, Pb, Cr(VI) в пробах атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 6. – С. 15-19.
 10. Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Кузнецова О.В., Козлов В.А. Способ изготовления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр: патент Рос. Федерация. № 2239170; заявл. 30.08.02; опубл. 27.10.04, Бюл. №4. – 3 с.

Создание малоотходной технологии получения фтороводорода за счет внедрения инновационной ресурсосберегающей ангидритовой строительной продукции
Федорчук Ю.М.¹, Волков А.А.¹, Малинникова Т.П.¹, Б.В. Сахневич¹, Саденова М.А.²

1 - Национальный исследовательский Томский политехнический университет; Россия, г. Томск

2 – Восточно-Казахстанский университет им. С.Аманжолова, Республика Казахстан;

Согласно литературным данным природными сульфаткальциевыми минералами являются двуводный гипс – гипсовый камень, и ангидрит – безводный сульфат кальция. Оба эти минерала после соответствующей переработки обладают вяжущими свойствами, которые, как известно, являются востребованным качеством при производстве строительных материалов и изделий.

В настоящее время в промышленности существует довольно много химических технологий, в которых в качестве побочных продуктов образуются сульфаткальциевые отходы. В зависимости от форм химического соединения – кристаллогидрат или безводная форма, а также, в какой технологии получения целевого продукта образуется та или иная форма сульфата кальция в технической и научной литературе существуют следующие термины: фосфогипс, фосфоангидрит, титаногипс, борогипс, фторгипс, фторангидрит, кальцитоангидрит. Безводную форму сульфата кальция, образующуюся в той или иной технологии, называют техногенным ангидритом.

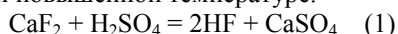
В Томском политехническом университете проведен комплекс исследований по изучению условий получения, свойств и области применения фторангидрита и кальцитоангидрита.

Фторангидрит образуется в производстве фтороводорода в химической, атомной, алюминиевой промышленности и в России эти отходы накапливаются в количестве более 300 тысяч тонн в год.

Кальцитоангидрит является результатом химического взаимодействия известняка (минерал – кальцит) с серной кислотой, полученной из уловленного серосодержащего газа обжиговых печей сульфидных руд металлургических производств или дымового газа угольных котельных установок. В связи с одной из самых распространенных экологических проблем планеты – наличии кислотных дождей, в частности, сернокислотных, на кафедре экологии и безопасности жизнедеятельности ТПУ с целью изыскания экономически эффективного решения данной проблемы приступили к исследованиям способа преобразования серной кислоты в строительный материал – техногенный ангидрит, за счет использования наиболее распространенного на Земле и нейтрализующего кислоту природного материала – карбоната кальция, в нашем случае – известняка.

Указанное направление поисковых работ связано с успешными результатами утилизации фторангидрита, техногенного ангидрита, полученного из производств фтороводорода ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск, ОАО «Галополимер», г. Пермь, АО «Ульбинский металлургический завод», г. Усть-Каменогорск, Казахстан.

Промышленное получение безводного фтористого водорода и попутно образующегося безводного сульфата кальция – ангидрита, и в России, и за рубежом основано на сернокислотном разложении плавикового шпата при повышенной температуре.



Полученный фторангидрит представляет собой гранулообразный побочный твердый продукт технологии фтороводорода. Это – безводный сульфат кальция, содержащий в своем составе некоторые количества серной кислоты и фтороводорода.

После нейтрализации (обезвреживания) кислой составляющей щелочным реагентом, например негашеной известью, измельчения и классификации - фторангидрит превращается в техногенный ангидрит, занимающий 1-е место по своей экологической чистоте среди используемых строительных материалов.

Специалистами федерального государственного учреждения «Центр Госсанэпиднадзора в Томской области» в июне 2004 года были проведены радиологические исследования техногенного ангидрита Сибирского химического комбината, результаты которого представлены в таблице 1.

Табл. 1. Результаты радиологического исследования техногенного ангидрита

№ п/п	Наименование строительного материала	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг				A _{эфф.} , Бк/кг
		Cs-137	Ra-226	Th-232	K-40	
1	Техногенный ангидрит	0,1712 [±] 2,269	8,503 [±] 8,318	3,12 [±] 4,60	0,0 [±] 35,24	12,59 [±] 2,52
Норма по НД: - СП 2.6.1.758-99 НРБ-99 - ГОСТ 30108-94						< 370 < 370

Удельная эффективная активность естественных радионуклидов (ЕРН): радия-226, тория-232, калия-40 в исследованном материале составила 12,59[±] 2,52 Бк/кг.

На основании выполненных исследований было сформулировано заключение: удельная эффективная активность естественных радионуклидов (ЕРН): радия-226, тория-232, калия-40 в техногенном ангидрите не превышает допустимые уровни содержания данных радионуклидов в строительных материалах. Исследованный материал по содержанию природных радионуклидов относится к 1 классу строительных материалов (A_{эфф} < 370 Бк/кг) и может использоваться во всех видах строительства.

Для сравнения, удельная активность естественных радионуклидов в природном гипсе составляет следующие значения: радий-226 – 85,9 Бк/кг, торий-232 – 82,9 Бк/кг, калий-40 – 82,6 Бк/кг, и, соответственно, A_{эфф} < 370 Бк/кг [1].

Фторангидрит, полученный при различных температурах на Сибирском химическом комбинате (СХК) и Усть-Каменогорском (АО «УМЗ») непосредственно из печи, имел следующий химический и гранулометрический состав, представленный в таблицах 2,3.

Таблица 2. Состав исходного фторангидрита СХК

Температура отвала, °C	Химический состав фторангидрита, % мас.				Угол откоса, градус	Размер гранул (мм) и их содержание (% мас.)				
	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF		+5	5-2,5	2,5-2	2-1	-1
150-230	88,5-98,2	0,5-1,8	0,5-10,0	0,01-0,2	31-41	6,7-20,2	8,7-20,0	4,2-7,2	14,5-46,2	29,4-39,2

Таблица 3.

Состав исходного фторангидрита УМЗ

Температура отвала, °C	Химический состав фторангидрита, % мас.				Угол откоса, градус	Размер гранул (мм) и их содержание (% мас.)				
	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF		+5	5-2,5	2,5-2	2-1	-1
95-110	88,5-98,2	0,5-1,8	0,5-10,0	0,01-0,2	35-58	7,03-38,21	7,43-35,98	4,5-23,45	4,43-24,55	13,36-21,18

Твердый отход плавиковых печей, полученный при температурах, указанных в таблице 2, имеет насыпную массу 1,37-1,57 т/м³, истинная масса равна - 2,57 т/м³, в таблице 3 – насыпная масса 1,26-1,92 т/м³, истинная масса также равнялась 2,57 т/м³ (по ацетону) [2].

Для специалистов фтороводородного производства целевым продуктом является фтороводород, поэтому для обеспечения его требуемого качества существуют соответствующие

регламентные требования к проведению данного процесса: температура газа и твердого материала, соотношение реагентов, концентрация кислоты, гранулометрический состав плавикового шпата, остаточное содержание фторида кальция и серной кислоты в отвале.

На качество фторангидрита перечисленные факторы также оказывают влияние, но для достижения безопасности материала и стабильности свойств, требуется последующая его переработка.

Вязущие свойства сульфаткальцевого материала кроме отсутствия кислотных компонентов определяются количеством водорастворимой формы сульфата кальция во фторангидрите и его гранулометрическим составом.

В результате исследований было установлено, что водорастворимый сульфат кальция переходит в водонерастворимую форму при температуре выше 280°C [3], а грансостав выше 200 мкм снижает выход водорастворимого сульфата кальция в водную фазу. Присутствие солей одновалентных металлов, например, поваренной соли - хлорида натрия, в определенных количествах в составе техногенного ангидрита вызывает повышение прочности ангидритовых строительных изделий. Наличие серной кислоты во фторангидрите препятствует образованию кристаллогидрата – двуводного гипса, таким образом, замедляет процесс схватывания в последствии получаемой строительной продукции.

После установленных закономерностей были определены следующие технические требования к техногенному ангидриту:

а) pH водной вытяжки фторангидрита должно быть не ниже 5,5 ед., т.е. pH=5,5.

Указанное требование выполняется при нейтрализации фторангидрита щелочью.

б) Содержание водорастворимого сульфата кальция в техногенном ангидрите должно быть не ниже 16 % масс.

Это условие выполняется при нейтрализации избыточной серной кислоты во фторангидрите в количестве не менее 10 % масс. кальцийсодержащим нейтрализующим агентом с избытком последнего относительно стехиометрического в количестве (2-50) % масс. в температурном интервале (100-280) °C.

в) Максимальный размер частиц техногенного ангидрита не должен превышать 200 мкм., т.е. необходимо осуществлять процесс измельчения получаемого техногенного ангидрита.

г) Ангидритовое вяжущее, полученное из техногенного ангидрита, в случае соблюдения технических требований, изложенных в пп. а), б) и в), будет соответствовать марке 100, т.е. прочность образцов на сжатие, полученных из указанного вяжущего после затворения водой и выдержки изделия на протяжении 28 суток, будет не ниже 10 МПа [4].

В связи с тем, что значительная часть строительной продукции не требует высоких прочностных характеристик (малоэтажное строительство, стяжки, самонесущие перегородки, а также отделочные материалы), то техногенный ангидрит представляет интерес для строительной промышленности, так как обладает вяжущими, пластифицирующими свойствами, может использоваться в качестве пигмента в строительных смесях и в качестве регулятора сроков схватывания (ингибитора) цемента.

Направления использования техногенного ангидрита, известные в технической и научной литературе, представлены на рис. 1.



Рис. 1. Направления использования техногенного ангидрита

В Томском политехническом университете разработаны следующие ресурсосберегающие технологии стройиндустрии на основе фторангидрита, которые прошли полупромышленную и промышленную апробацию: унификация техногенного ангидрита, получение ангидрито-

вого вяжущего, пластификатора цементных растворов и бетонов, шлакоблоков, строительных растворов и шпаклевочных композиций, монолитных малоэтажных помещений, листов сухой штукатурки, аналогов листам ГКЛ и ГВЛ, межкомнатных и межквартирных профильных изделий типа «швеллер», утеплителя. Причем, во время получения вышеперечисленной продукции в процесс переработки отходов фтороводородного производства вовлекаются также промышленные отходы и других отраслей промышленности – шлак, древесные опилки, отработанные электролиты кислотных и щелочных аккумуляторов, карбидный ил и др.

Целью предлагаемого научно-инновационного направления является создание безотходной (малоотходной) технологии фтороводорода путем предотвращения выбросов в окружающую среду твердых отходов фтороводородных производств в местах их расположения, за счет использования фторангидрита и других региональных отходов промышленности в ресурсосберегающих экономически эффективных (некоторые из вышеперечисленных производств показали рентабельность 250-300 %) технологиях малоэтажной стройиндустрии и отделочных строительных материалов.

В задачу направления входит:

1) усовершенствование технологии производства фтороводорода и фторангидрита за счет создания узла «сухой» нейтрализации и отгрузки фторангидрита, что позволит реализовывать обезвреженный фторангидрит строительным фирмам, тем самым снизит затраты на нейтрализатор и устранил экологические штрафы и прокурорские претензии по предотвращению загрязнения окружающей среды твердыми отходами фтороводородного производства сублиматного завода СХК и АО «УМЗ»;

2) создание и внедрение в промышленную эксплуатацию таких ресурсосберегающих технологий производства ангидритовых строительных материалов и изделий, как а) унификация техногенного ангидрита, получение ангидритового вяжущего и пластификатора цементных растворов и бетонов; б) получение листов сухой штукатурки, аналогов листам ГКЛ и ГВЛ.

Строительные материалы, изделия и конструкции в этом случае соответствуют требованиям нижеперечисленным техническим условиям к изделиям и конструкциям малой этажности и отделочным материалам (технические условия на фторангидридовое вяжущее (ТУ 67-602-23-89, г. Челябинск), штукатурный ангидридовый раствор (ТУ 67-602-24-89, г. Челябинск, и ФЮРА-0108-02-93 ТУ, г. Томск), водостойкий кладочный ангидридовый раствор (ТУ 67-602-29-89, г. Челябинск), шпаклевочные композиции на основе фторангидрита (ТУ 67-602-35-90 г. Челябинск), гипсовый камень на основе фторангидрита (ТУ 67-602-36-90, г. Челябинск, и ФЮРА-0108-01-93 ТУ, г. Томск), плиты ангидридовые облицовочные «ПАНО» (ТУ 5742-046-02069303-2004, г. Томск). Данные технические условия согласованы с Томской областной санэпидстанцией и комитетом по экологии.

Для того, чтобы осуществить поставленные задачи в первую очередь необходимо создать технологически и экологически безопасный способ отгрузки и поставок фторангидрита потребителям. Применительно к фтороводородному производству Сибирского химического комбината сотрудниками Томского политехнического университета разработан механизированный узел так называемой «сухой» выгрузки фторангидрита в герметичные контейнеры, в которых и будет поставляться указанный материал потребителям, тем самым, будет практически исключен сброс технологической сточной воды в количестве 200 000 м³ в год.

Коммерциализуемость разработок на отечественном рынке заключается в практически демпинговых ценах на получаемые материалы и изделия по сравнению с ценами на аналогичную по качеству традиционную строительную продукцию. К тому же, на примере Сибирского химического комбината, затраты на обезвреживание и сброс твердых отходов фтороводородного производства в водоем Обского бассейна составляют 444 рубля за каждую тонну фторангидрита, а на примере предприятия «Галоген», г. Пермь, экологические затраты на размещение фторангидрита на отвальном поле составляют 300 рублей за тонну. Таким образом, каждое предприятие, выпускающее фтороводород, заинтересовано в реализации фторангидрита с целью удешевления основной выпускаемой продукции.

На основании проведенных технико-экономических расчетов по стоимости капитальных вложений в оборудование наиболее экономически эффективных технологий производств применительно к полному объему фторангидрита, производимого СХК, г. Северск, было установлено, что затраты (в ценах 2010 года) без учета стоимости земли, помещений, источников питания электроэнергией, теплом, водой, а также без учета затрат на НИОКР и лицензионных платежей по запатентованным технологиям составляют около 52 млн. рублей, а после внедрения данного проекта чистая прибыль составит 65 млн. руб. в год.

В настоящее время предприятие ООО «Завод «Богатырь» перерабатывает фторангидрит ОАО «Галополимер», выпускаемый в г. Пермь, в техногенный ангидрит и реализует Томскому домостроительному комбинату в виде сухих строительных смесей.

Подтверждением инновационности предлагаемых технологий являются следующие патенты Российской Федерации, патентоладельцем которых является Томский политехнический университет:

1. Федорчук Ю.М. и др. Технологическая линия производства ангидритового вяжущего. Свидетельство на полезную модель РФ №29681 от 01.04.2002 г.

2. Федорчук Ю.М. и др. Технологическая линия производства шлакоблоков. Свидетельство на полезную модель РФ №207307 от 20.01.2003 г. с приоритетом от 01.04.2002 г.

3. Федорчук Ю.М. Виброформовочная установка для изготовления шлакоблоков. Свидетельство на полезную модель РФ №27306 от 01.04.2002 г.

4. Федорчук Ю.М. Способ получения ангидритового вяжущего. Патент РФ №2277515 от 01.04.2002 г.

5. Федорчук Ю.М. Способ укладки полуфабриката шлакоблоков для просушки. Заявка на патент РФ №2002108246 от 01.04.2002 г.

6. Федорчук Ю.М. и др. Малогабаритное здание из бетонной смеси. Патент РФ на полезную модель №35540 от 25.09.2003 г.

7. Федорчук Ю.М. и др. Малогабаритное монолитное здание из бетонной смеси. Патент РФ на полезную модель №37120 от 12.11.2003 г.

8. Федорчук Ю.М. и др. Строительная смесь и способ ее приготовления. Патент РФ №2266877 от 28.06.2004 г.

9. Федорчук Ю.М. и др. Листовое строительное изделие. Патент РФ на полезную модель № 43496 от 29.09.04 г.

10. Федорчук Ю.М. и др. Пористое строительное изделие. Патент РФ на полезную модель №59658 от 26.06.06 г.

11. Федорчук Ю.М. и др. Профильное строительное изделие. Патент РФ на полезную модель № 59659 от 26.06.06 г.

12. Федорчук Ю.М. и др. Стена здания. Патент РФ на полезную модель № 59092 от 10.12.06 г.

13. Федорчук Ю.М. и др. Способ сушки карбидного ила. Патент РФ №2353591 от 26.03.07 г.

14. Федорчук Ю.М. и др. Способ получения активного ангидрита. Патент РФ №2297989 от 27.04.07 г.

15. Федорчук Ю.М. и др. Сборно-щитовая опалубка для возведения монолитного модуля малогабаритного здания из бетонной смеси. Патент РФ на полезную модель № 79904 от 20.01.09 г.

16. Федорчук Ю.М. и др. Многокамерная мельница с мелющими элементами. Патент РФ на полезную модель № 86119 от 27.08.09 г.

17. Федорчук Ю.М. и др. Устройство для формования строительных изделий для жестких строительных смесей. Патент РФ на полезную модель № 89447 от 10.12.09 г.

В качестве заключения следует сказать, что введение в эксплуатацию предлагаемых инновационных технологий позволит:

а) увеличить безопасность одного из объектов атомной промышленности за счет прекращения сброса отвалов фтороводородного производства и снижения количество сточных вод, сбрасываемых в р. Тотьма, а за счет грунтовых вод - и в р. Иртыш Обского водного бассейна, и создать, таким образом, практически безотходное производство фтороводорода;

б) получить конструкционный материал, пластификатор, отделочный материал для строительной промышленности по безобжиговой технологии за счёт использования так называемого вторичного сырья;

в) освоить потребление экономически эффективных строительных ангидритовых материалов в промышленных масштабах, т.е. снизить стоимость строительных материалов;

г) предоставить новые рабочие места для населения;

д) осуществить тиражирование разработанного направления утилизации сульфаткальциевых отходов в зарубежных государствах.

Список литературы:

1. Федорчук Ю.М., Похолков Ю.П., Волков А.А., Каратаев И.А., Прохорец Е.К. Анализ перспективности использования техногенного ангидрита в строительной промышленности. Журнал «ЭКиП», июль 2009 г. Москва. с. 54-55.

2. Федорчук Ю.М. Применение сульфаткальциевых отходов фтороводородного производства в строительной промышленности. // Химическая промышленность. - 2004.- №2. - с. 62-63.
3. Федорчук Ю.М., Цыганкова Т.С. Ресурсосберегающие технологии использования кальцийсодержащих техногенных новообразований. Часть 1. Журнал "Международный журнал экспериментального образования". №11 (часть 1), 2014 год. с. 114-115.

Нечеткое регулирование параметров теплоэнергетических процессов

Извеков В. Н., Гусельников М.Э., Павлов А.А.

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

E-mail izvekovvn@tpu.ru

Рассмотрен процесс нечеткого регулирования для поддержания постоянства концентрации компонента газовой смеси, используемого в технологическом процессе приготовления топливной смеси

На современном этапе развития энергетики проблемы экономии ресурсов и экологии приобретают приоритетное значение. Известно, что Интернациональным энергетическим агентством (IEA) поставлена задача к 2050 году использовать в качестве энергоносителя до 80% возобновляемые источники энергии и вдвое сократить выброс в атмосферу углекислого газа CO_2 как показателя эмиссии вредных веществ. Поэтому совершенствование систем и устройств для сжигания различных видов топлива направлено на повышение КПД и, как следствие, на снижение эмиссии вредных веществ в атмосферу. Достигается это, в том числе, путём усовершенствования систем управления режимами горения для сжигания таких видов топлива как газ и жидкое топливо, а также за счёт интенсификации теплообмена в энергетических установках [].

В различных областях теплоэнергетики и технологий используются вещества, концентрации которых необходимо поддерживать на постоянном уровне в целях соблюдения качественных параметров продукта на выходе технологического процесса. Примером может служить технологический процесс приготовления топливной смеси постоянного состава для газовых теплоэнергетических установок [3,4].

Из вышесказанного следует вывод, что концентрация основного компонента топливной смеси должна поддерживаться на постоянном (оптимальном) уровне с помощью автоматической системы регулирования концентрации (АСРК), вариант реализации которой приведен на Рис.1.

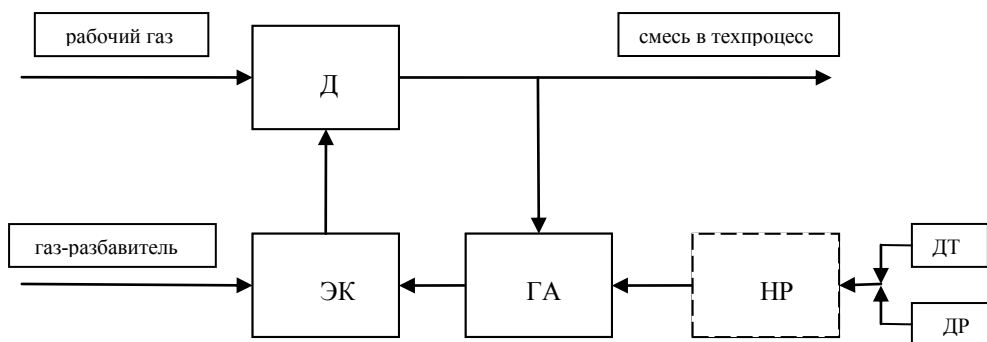


Рис.1. Структурная схема АСРК

Д – дозатор; ЭК – электронный клапан; ГА – газоанализатор; НР – нечеткий регулятор; ДТ, ДР – датчики температуры и давления

Датчиком концентрации в АСРК является газоанализатор (ГА). Показания ГА в общем случае зависят от изменения влияющих величин, например, температуры (Т), и давления (Р) окружающей среды

$$U_{\Gamma} = f(C, T, P),$$

где U_{Γ} – выходной сигнал ГА, С – измеряемая концентрация.