

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ФТОРОВОДОРОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.К. Кыргызбай, студент, Ю.С. Мурашкина, студент, Т.С. Цыганкова, к.т.н., доц.

Томский политехнический университет, г. Томск

E-mail: tsygankovats@tpu.ru

С момента появления и до настоящего времени производство фтороводорода в России является источником экологического неблагополучия в местах своего расположения, так как сопровождается выбросами в атмосферу газообразного фтороводорода во время внеплановых остановок производства, образованием и накоплением на отвальных полях отходов в виде кислого или нейтрализованного безводного сульфата кальция. Решение проблемы утилизации твердых отходов фтороводородных производств, которые загрязняют все составные части биосферы – атмосферу, гидросферу, литосферу, снизит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Наибольшую тревогу вызывает высокий уровень загрязнения поверхностных вод. Многие реки превращаются в сточные каналы, вода в них становится непригодной для питья. Это происходит из-за чрезмерных сбросов неочищенных стоков всевозможных производств.

Результаты анализа ресурсного потенциала твердых отходов фтороводородных производств показали, что количество фторангидрита в России оценивается приблизительно в 350 тыс. т/год (г. Полевской 200 тыс. т/год, г. Пермь – 130 тыс. т/год, Томск – 13,5 тыс. т/год, г. Ачинск – 4,5 тыс. т/год), в Казахстане (г. Усть-Каменогорск) – 100 тыс. т/год.

При этом на перечисленных предприятиях (за исключением г. Томка) фторангидрит размещают в основном на территориях отвальных полей, на открытых площадках, при этом негативного воздействия направлено на почву – ухудшение и разрушение почвенного покрова, деградации подвергаются большие объемы земельных ресурсов, а также большое количество твердых частиц попадает в атмосферу в виде пыли.

Для устранения негативного воздействия на окружающую среду, разработаны способы переработки твердых сульфаткальциевых отходов (фторангидрита) для последующего использования в строительной промышленности:

1. получение гипсового вяжущего,
2. получение ангидритового вяжущего,
3. изготовление материалов и изделий на основе фторангидрита.

Способ получения гипсового вяжущего из кислого отхода производства фтороводорода, включающий нейтрализацию и грануляцию. Нейтрализация осуществляется одновременно с помолом до содержания свободной серной кислоты в продукте нейтрализации 0,3-1,0%, нейтрализующий агент вводят в количестве, превышающем стехиометрическое на 28-73 % масс., а грануляцию ведут водой, подаваемой в количестве 12-17 % от массы гранулируемого продукта. При грануляции в кислый отход с температурой 250-300°C вводят 10-40 % масс, отхода из шламохранилищ влажностью 0-20 % при этом понижается температура до 70-80 °С, возрастают скорость и степень нейтрализации, что позволяет получить вяжущее с меньшей кислотностью и более высокой начальной степенью гидратации, а также прочностью гранул.

В Томском политехническом университете разработаны способ и технология получения ангидритового вяжущего. Способ, заключающийся в том, что смесь, включающую ангидритовое сырье – гранулированный фторангидрит и дробленый известняк и активизатор – ускоритель схватывания – смесь растворов отработанной серной кислоты свинцовых аккумуляторов и отработанной калиевой щелочи никель-кадмиевых щелочных аккумуляторов, взятые в определенном соотношении, подвергают измельчению и разделению на фракции менее 40 мкм, от 40 до 80 мкм и более 80 мкм. В качестве нейтрализатора, содержащейся во фторангидрите серной кислоты, может быть использован битуминозный известняк, обезвоженный карбидный ил (отход производства ацетилена), а также при обработке в водной среде глинистый песок, содержащий монтмориллонит, гидроксиды железа и алюминия, кальцит, кварцевый песок.

Широкое применение, согласно как российским, так и зарубежным авторам, может находить фторангидрит в строительной промышленности при изготовлении на его основе различных материалов и изделий – малоцементных и бесцементных бетонов и растворов, облицовочных и теплоизоляционных материалов. Российские авторы также предлагают получать композиции, состоящие из фторангидритового вяжущего, разжижителей и портландцемента в качестве активизатора твердения. Такие композиции могут быть использованы для устройства каменных полов. Водостойкость указан-

ного материала выше, чем у изготовленного на основании строительного гипса, по причине более плотной структуры. Также предлагается использовать фторангидрит в качестве вяжущего при производстве штукатурных и кладочных растворов, шпаклевочных смесей, элементов несъемной опалубки и нене-суших перегородок. Исследования китайских и российских ученых показали возможность изготовления пустотелых и ячеистых блоков из фторангидрита, при этом возможно использование фторангидрита, нейтрализованного цементной пылью и активированного сульфатами железа, натрия, калия.

Многие авторы предлагают использовать фторангидрит в качестве гипсового сырья при производстве изделий, – изготавливать мелкоштучные безобжиговые изделия, кирпич (формование осуществляют способом полусухого прессования), стеновые конструкции для малоэтажного строительства на основе фторангидрита с добавками сильных электролитов (хлорида натрия, хлорида кальция, нитратов и сульфатов калия), оксидов (оксид магния и др.), а также полиминеральных веществ (золы, шлаков, цемента), с целью ускорения процесса схватывания и улучшения прочностных характеристик получаемого продукта.

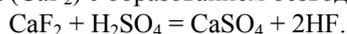
В Томском политехническом университете разработан ряд направлений переработки фторангидритового сырья в строительные материалы и изделия.

Например, использование унифицированного фторангидрита в качестве пластифицирующей добавки в строительные растворы и бетоны. Проведенные исследования показали увеличение в 1,4 раза прочностных характеристик образцов, изготовленных из цементных растворов с добавкой фторангидрита.

Так же, разработана строительная смесь на основе фторангидритового вяжущего для производства листовых строительных изделий, каркасных конструкций и других изделий и конструкций. В состав смеси входят такие компоненты, как фторангидридовое вяжущее, в качестве которого используется измельченный кислый отход фтороводородного производства, активированный 10-98 %-ной серной кислотой и нейтрализованный молотым карбидным илом, ускоритель схватывания высушенная смесь отработанных электролитов кислотных и щелочных аккумуляторов, пластификатор – сульфенол, наполнитель – молотый золошлак ТЭС и дополнительно сечка пленки или рубленое волокно синтетического полимера.

Разработанная технологическая линия производства листовых и крупноразмерных строительных изделий из формовочных смесей на основе сульфаткальциевого вяжущего – техногенного ангидрита позволяет перерабатывать фторангидрит в облицовочные листы и плиты, панели для межкомнатных перегородок, ограждения и др. Подобные изделия в России и за рубежом ранее изготавливались из гипсового сырья природного и техногенного происхождения.

Твердый сульфаткальциевый отход или фторангидрит является побочным продуктом в технологии получения фтороводорода, в которой используется серно-кислотное разложение плавикового шпата (CaF₂) с образованием безводного сульфата кальция (CaSO₄) по реакции:



Для проведения этой реакции по возможности наиболее полно необходимо контролировать условия ее проведения: чистоту и размер гранул плавикового шпата, концентрацию серной кислоты, соотношение плавикового шпата и серной кислоты, температуры и продолжительность реакции и другие параметры. В производстве обычно используют флюорит так называемого «кислотного» сорта с чистотой около 98%, который в качестве примесей содержит небольшие количества оксида кремния. Концентрация серной кислоты может составлять 93-98%. Флюорит и серную кислоту вводят в мольном соотношении 1:1, однако обычно применяют 5-10% избыток серной кислоты. Химический и гранулометрический состав фторангидрита представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический и гранулометрический состав фторангидрита

Компонентный состав фторангидрита, % масс.				Угол откоса, град.	Размеры частиц, мм (% масс.)				
CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF		≥ 5	5.0–2.5	2.5–2.0	2.0–1.0	≤ 1.0
88.5–98.2	0.5–1.8	0.5–10.0	0.01–0.20	31–41	6.7–20.2	8.7–20.0	4.2–7.2	14.5–46.2	29.4–39.2

Таким образом, фторангидрит представляет собой твердые гранулы с размерами от нескольких микрон до 60 мм состоящий из безводного сульфата кальция и переменным содержанием остаточной серной кислоты (до 2-3 %). Фторангидрит на Сибирском химическом комбинате целевого применения не находит и его сбрасывают в р. Томь.

Одним из решений экологической проблемы фтороводородного производства, с одной стороны, является усовершенствование существующей технологии получения фтористого водорода, с другой, – применение фторангидрита с использованием других исходных реагентов в создании конкурентно способной безотходной технологии получения тех или иных товарных продуктов.

Для использования фторангидрита в промышленных масштабах необходимо и в связи с тем что, содержание серной кислоты во фторангидрите меняется, необходимо изучить влияние его «кислотности» на прочность изготавливаемых ангидритовых изделий.

Определение содержания кислоты во фторангидрите проводили следующим образом.

Для опытов использовали фторангидрит из нескольких партий производства АО «Ульбинский металлургический завод», г. Усть-Каменогорск.

Во-первых фторангидрит необходимо измельчить. В лабораторных условиях для этого используется ступка и пестик. Затем просеивали через лабораторное сито с размером ячеек равным 0,315 мм.

Взвешивали 25 г измельченного фторангидрита и помещали в колбу. Добавляли 250 мл дистиллированной воды, перемешивали и оставляли для отстаивания. После отстаивания раствора, отбирали несколько аликвот по 10 мл. Титрование проводили стандартным раствором NaOH (0,1M) с использованием индикатора фенолфталеина.

Исследования по определению механических (прочностных) характеристик ангидритовых образцов проводили по следующей методике.

Фторангидрит измельчали с помощью ступки и пестика, затем тщательно смешивали с нейтрализующим агентом (в качестве нейтрализующего агента может выступать известь негашеная).

Подготовленный материал смешивают с водой и полученной смесью заполняют формы для твердения на 1 сут. После чего формы разбирают и оставляют образцы на 6 сут. для набора прочности.

После 7 сут. твердения проводят испытания образцов на прочность сжатию с использованием пресса. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

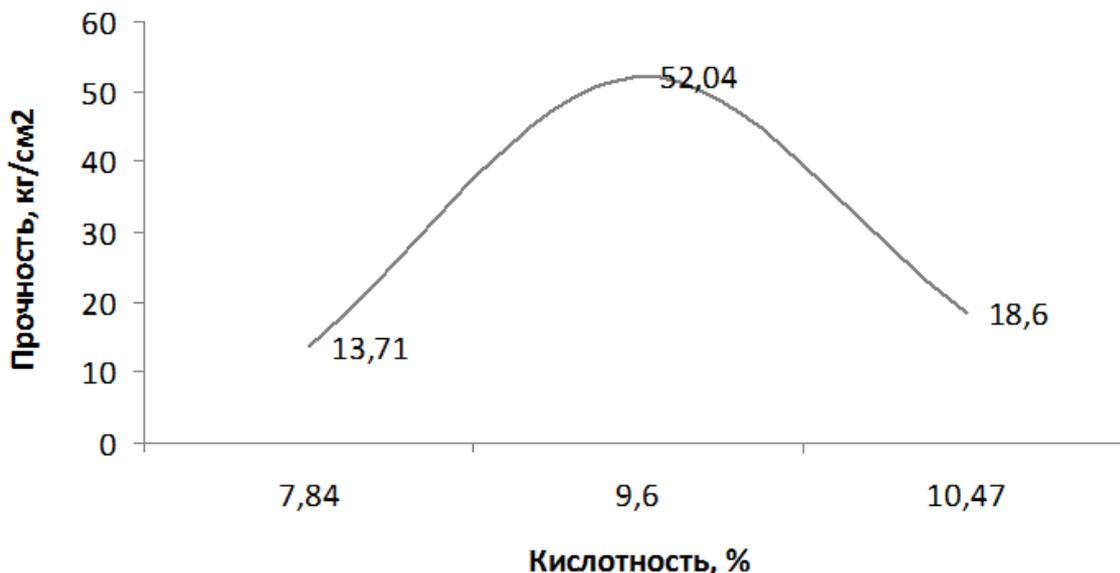


Рис 1. Зависимость прочности сжатию ангидритовых образцов от кислотности фторангидрита

Таким образом, анализ полученных результатов не дает полной картины влияния кислотности фторангидрита на прочность ангидритовых образцов. В этой связи появляется необходимость проведения дальнейших исследований свойств фторангидрита, в частности определение кислотности и прочности образцов из большего количества проб фторангидрита.

Комплексная утилизация фторангидрита в производстве строительных материалов позволит уменьшить негативное воздействие на окружающую среду, экономить природное сырье, развивать ресурсосберегающие и экономически безопасные технологии.

Отходы, за счет соответствующей переработки, можно превратить в строительный материал и использовать в промышленных масштабах. Утилизация фторангидрита позволит снизить негативное

воздействие на окружающую среду, а также развивать ресурсосберегающие технологии. Кроме этого, производства с подобными отходами существуют не только в Томской области. Анализ фтороводородных производств показал, что количество фторангидрита в России оценивается приблизительно в 350 тыс. тонн в год.

Литература.

1. Федорчук Ю.М., Цыганкова Т.С. Разработка способов снижения воздействий фтороводородных производств на окружающую среду. Томск. Томский политехнический университет, 2014. – 149 с.
2. Федорчук Ю.М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение. Томск: ТГУ, 2003. - 108 с.
3. Федорчук Ю.М, Зыкова Н.С., Цыганкова Т.С. Использование твердых отходов фтороводородного производства в строительной промышленности// Экология и промышленность России, июнь 2004 г. – с. 14 – 17.
4. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам.

ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК И ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЖИВОТНОВОДСТВА

А.Г. Ушаков, к.т.н., доц., Е.С. Ушакова, ст. препод., Г.В. Ушаков, к.т.н., доц.

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово
650000, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, тел. (3842)-52-38-35*

E-mail: ekosys@hotmail.ru

Образование отходов в результате лесозаготовительных, лесопильных и деревообрабатывающих предприятий – одна из важнейших проблем на сегодняшний день. По данным Рослесхоза на 2009 г., общий объем рубок с целью заготовки древесины по стране составил более 350 млн. м³/год. По литературным данным в процессе лесозаготовки и в лесопильном производстве образуется в среднем 11 % мягких древесных отходов (от вывезенной древесины), а на деревообрабатывающих предприятиях – около 30 % (от переработанной древесины). Большая часть этих отходов в настоящее время не утилизируется и складывается в отвалах [1].

Древесные опилки с одной стороны – отход, оказывающий неблагоприятное воздействие на окружающую среду, а с другой – вторичный ресурс, представляющий собой биомассу дерева. Из них путем термической переработки можно получить ряд ценных продуктов пиролиза, например активированный уголь.

Однако эффективная переработка подобной биомассы дерева рациональна только после ее гранулирования – получения блоков, брикетов, гранул, пеллет. Из существующих методов формования, в качестве наиболее энерго- и ресурсосберегающего можно выделить метод окатывания.

Как правило, древесный материал не способен при окатывании образовывать прочные гранулы, в связи с этим необходим связующее вещество – эффективное, экологически безопасное, доступное и дешевое. В качестве такого могут выступать отходы животноводческих предприятий (навоз, помет), количество которых ежегодно растет, опережая рост объемов их переработки и утилизации. Однако навоз и помет представляют собой потенциально опасный в бактериологическом отношении материал, поэтому требуют применения процессов обеззараживания. Решение данной задачи может быть достигнуто путем анаэробного сбраживания отходов животноводческих предприятий. При этом наряду с получением экологически безопасного связующего материала, будет получен газообразный энергоноситель – биогаз [2].

Приведенное выше доказывает актуальность исследований в области переработки мягких древесных отходов и отходов животноводческих предприятий с получением полезных продуктов, что приведет к ресурсосбережению древесных материалов, улучшению экологической обстановки в местах лесозаготовок, лесопиления и деревообработки.

Целью исследований, результаты которых приведены в настоящей работе, является разработка технологии совместной переработки мягких древесных отходов и отходов животноводческих предприятий с использованием микробиологических (анаэробное сбраживание) [3-6], механических (гранулирование) и термических (пиролиз, активация) методов и получением сорбента, применяемого его для очистки водных сред от жидких углеводородов [7]. Объектами исследования являлись опилки, образующиеся на деревообрабатывающих предприятиях г. Кемерово и биомасса помехранилища одной из птицефабрик Кемеровской области.