

Данные термического анализа хорошо подтверждаются рентгенофазовым анализом (рис. 2). Фазовый состав исходной пробы гидромагнезита представлен гидрокарбонатными фазами: гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, дипингит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ и несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Также отмечается небольшая серпентинизация, выраженная в присутствии минерала клинохризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, стабильного вплоть до температуры 600 °С. Нагревание пробы до температуры более 600 °С приводит к перекристаллизации его в форстерит, рефлексы которого отмечаются с 800 °С.

Нагрев гидромагнезитовой породы до температуры 400-500 °С аморфизует гидрокарбонатные фазы. Рефлексы гидрокарбонатов магния практически исчезают, но регистрируется слабокристаллическая фаза $MgCO_3$. Подъем температуры до 600 °С существенно меняет фазовый состав; на рентгенограмме (рис. 2) доминируют уширенные рефлексы оксида магния. Дальнейшее повышение температуры до 800-1000 °С способствует получению частиц MgO с более совершенной кристаллической структурой.

Таким образом, термический анализ гидромагнезитовой породы в совокупности с рентгенофазовым анализом позволил установить изменение фазового состава при прокаливании. Изменение фазового состава породы напрямую связано с изменением структуры и свойств минералов, составляющих породу. Это особенно важно и позволит сделать заключение об эффективном использовании данного уникального природного минерального образования.

Литература

1. Hopkinson L., Kristova P., Rutt K., Cressey G. Phase transitions in the system $MgO-CO_2-H_2O$ during CO_2 degassing of Mg-bearing solutions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – V. 76. – P. 1 – 13.
2. Unluer C., Al-Tabbaa A. Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – V. 115. – Is. 1. – P. 595 – 607.
3. Unluer C., Al-Tabbaa A. Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements // *Cement and Concrete Research*. – 2013. – V. 54. – P. 87 – 97.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СОДЕРЖАНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЗОЛАХ УНО- СА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ЮЖНО-АФРИКАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

М.С. Полонский, В.А. Желнорович

Научный руководитель доцент О.И. Налесник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Структура мирового производства электроэнергии в двадцать первом веке изменяется с каждым днём. Тем не менее, наибольшую долю в нём (от 40 до 60% по различным источникам) занимают теплоэлектростанции. При сгорании угольного топлива в их топках достигается температура 1500 – 1700 °С, при этом образуются отходящие газы, состоящие в основном из углекислого газа и азота, уносящие вместе с собой мелкодисперсную минеральную золу (золу уноса). В соответствии с законами об охране воздушного бассейна, во всех странах отходящие газы подвергаются тщательной очистке, в процессе которой зола уноса улавливается электро- и рукавными фильтрами. В технологически развитых странах (Франции, Германии) зола уноса целиком используется в индустрии стройматериалов (производство цемента, кирпичей, штукатурных растворов и так далее), в остальных же странах, в том числе и в России, зола удаляется вместе со шлаком и накапливается на золоотвалах вблизи теплоэлектростанций, которые по своей суммарной площади уже превысили отметку в 20 тысяч гектар.

Очевидно, что подобное расположение золоотвалов вызывает ряд экологических проблем. Таковыми являются: сокращение площадей, пригодных для развития городской инфраструктуры и сельскохозяйственного использования; опасность загрязнения окружающей среды через вынос золы с водой на прилегающие территории и в водоёмы при разливах рек или прорывах дамб; просачивание воды отстоя вглубь земли с последующим загрязнением водоносных слоёв; распыление зол ветрами в засушливых климатических зонах. Как показывает опыт развитых стран, одним из вариантов решения данной проблемы можно считать использование золы в целом или её отдельных компонентов в различных отраслях промышленности.

Особую ценность в золах уноса представляют формирующиеся в них шарообразные муллитовые частицы – алюмосиликатные плавающие микросферы белого, желтоватого и коричневатого цветов. Такие микросферы имеют насыпную плотность от 0,35 до 0,4 г/см³ и используются при строительстве нефтяных и газовых скважин.

Магнетитовые микрошарики образуются при плавлении магнетита в факеле горения углей и последующем его застывании в виде сфер правильной формы. Данные сферы можно применять во многих промышленных областях: от природно-легированного железного концентрата до компонента тяжелосреднего обогащения полезных ископаемых [1].

В золе уноса содержатся несгоревшие угольные частицы, отправляемые как на вторичное энергетическое использование, так и в литейное производство.

Основной целью данного исследования стало изучение гранулометрического состава и структуры золы уноса, а также содержания в ней ценных компонентов. В исследовании использовались образцы зол уноса с трёх теплоэлектростанций Южно-Африканской Республики: №1 – MALTA, №2 – KRIEL, №3 – MATIMBA.

В процессе исследования образцов южноафриканской золы были проведены следующие эксперименты:

1. Ситовой анализ образцов для определения гранулометрического состава согласно ГОСТ 2093-82 [3].

2. Извлечение магнитной части из каждой отдельной фракции. Магнитная фракция была выделена методом извлечения при помощи неодимового постоянного магнита, расположенного на расстоянии 10 миллиметров от слоя золы толщиной 1 мм.

3. Прокаливание немагнитной и магнитной фракций для установления количества недогоревшего угля в муфельной электропечи при 800 °С в течение 5 часов, с последующей фиксацией изменения массы образцов.

4. Установление насыпной плотности через просыпание немагнитных частей фракций в мерный цилиндр.

5. Анализ немагнитной и магнитной частей отдельных фракций при помощи микроскопа USB Digital Microscope (20х-800х) и выделение плавающей микросферы.

Результаты экспериментов были систематизированы и представлены таблицами, одна из которых приводится ниже.

Таблица

Результаты исследования состава образца южноафриканской золы №3

Граничные размеры фракций, мм	ω , %	$\omega_{\text{маг}}$, %	$\omega_{\text{нед}}$, %	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³
-0,04+0	45,10	2,17	0,54	0,836
-0,063+0,04	18,68	7,96	13,25	0,800
-0,08+0,063	8,43	9,66	0,92	0,764
-0,1+0,08	5,16	13,19	1,01	0,726
+0,1	22,63	18,22	2,42	0,694

где: ω – массовая доля золы данной дисперсности, $\omega_{\text{маг}}$ – массовая доля магнитного концентрата в отделённых фракциях образца, $\omega_{\text{нед}}$ – массовая доля угольного недожога в отделённых фракциях образца, $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность немагнитных частей фракций образца.

По имеющимся данным были построены суммарные характеристики для фракций золы до выделения магнетита и отдельно для магнитных частей этих фракций. Одна из характеристик приводится на рисунке.

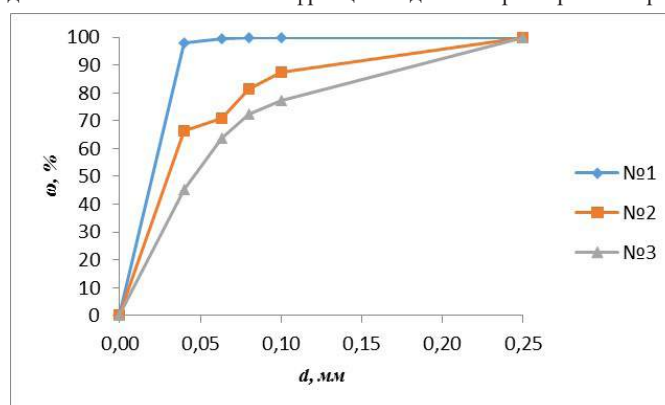


Рис. Суммарная характеристика распределения массы образца по фракциям
 d – размер частиц золы

Посредством ситового анализа было установлено распределение массы трёх образцов зол уноса по фракциям (отражено на суммарной характеристике выше). Наибольшая массовая доля во всех трёх образцах золы ожидаемо пришлась на самую мелкодисперсную фракцию – 40 мкм и менее. Наиболее ярко выражено подобная тенденция наблюдалась в образце золы со станции MALTA, где на самую мелкую фракцию пришлось 97,83 мас. %.

Микроскопический анализ показал, что наименьшим количеством ценных для промышленности компонентов обладает зола с электростанции MALTA. Она более светлая, чем золы с двух других электростанций, что объясняется малым содержанием магнитной фракции и недогоревшего угля в ней. Основная её масса представлена бесформенными осколками размером до нескольких мкм, встречаются также белые и светло-серые шарики с матовой поверхностью размерами до 10 мкм и более. Имеются в небольшом количестве чёрные шарики правильной (магнитная фракция) и неправильной (возможно, недогоревший уголь) формы. К этой золе близок образец, взятый со станции MATIMBA, имеющий, впрочем, часть белых шариков-микросфер.

Светлая масса золы со станции KRIEL имеет более выраженную шарообразную структуру с включениями бело-серых шариков размерами до 1 мкм и их конгломератов размерами до 10 – 20 мкм. Присутствуют в незначительных количествах блестящие белые, чёрные шарики (магнитная фракция) и частицы недогоревшего угля.

Исходя из уже имевшихся данных микроскопического анализа, во всех трёх образцах золы предполагалось обнаружить крайне малую массовую долю как магнетита, так и недогоревшего угля ввиду светлого цвета золы и преобладания глинозёма в составе. Как и предполагалось, магнетит, крайне неравномерно распределённый по фракциям, составил лишь 0,48 % от массы образца золы со станции MALTA; 4,17 % со станции KRIEL и 8,08 % со станции MATIMBA, соответственно. Недогоревший уголь, содержащийся в немагнитной части фракций, был представлен в среднем 1,78; 5,59 и 1,64 % для трёх образцов, соответственно. Подобные низкие значения

оказались характерны и для магнитной фракции всех трёх образцов.

Содержание плавающей микросферы в золе станции MALTA крайне ничтожно. В микроскоп видны только единицы белых блестящих шариков. В золах других станций фиксируется содержание их менее 0,15 % весовых. Частицы имеют размер от 100 до 40 мкм, все они белого цвета.

Ранее проведенные на кафедре общей химии и химической технологии ТПУ исследования золы Северской тепловой электростанции показали высокое содержание и коммерческую целесообразность извлечения вышеуказанных ценных компонентов при её комплексной переработке. Исходя из анализа полученных нами данных, можно сделать вывод, что выделение магнетита, угольного недожога и плавающей микросферы из Южно-Африканских зол уноса экономически невыгодно вследствие малого их содержания. В данном случае наиболее оптимальным представляется использование этих зол в качестве добавки к строительным материалам: для получения бетонов повышенной прочности и водонепроницаемости, кирпича с большими значениями пористости и удобоукладываемых штукатурных растворов. Однако, для более точной рекомендации использования этих зол необходимы дополнительные исследования.

Литература

1. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Парада С.Г. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
2. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие / В. Г. Пантелеев [и др.]; под ред. В. А. Мелентьева. – Ленинград: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 285 с.
3. ГОСТ 2093-82 «Топливо твёрдое. Ситовой метод определения гранулометрического состава». – Изд. офиц. – Москва: Издательство стандартов, 1983. – 27 с.: ил. – Государственные стандарты.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Ж.К. Сабитова

Научный руководитель профессор Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Палладий – довольно редкий металл, содержание которого в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-6}$ % по массе. Характеризуется сложностью выделения из руд и сложностью последующего рафинирования. Основным источником получения палладия служат сырая платина и шламы от электролитического получения никеля.

Геохимики могут назвать порядка 30 минералов, в составе которых присутствует этот металл. Самыми известными минералами, содержащими в своем составе палладий, являются палладит, бреггит, станнопалладит и потарит. Некоторые соединения до сих пор не имеют названий, из-за малоизученности ввиду своей редкости [3].

Металл платиновой группы весьма ценен и применяется в таких областях как: приборостроение, химическая, электронная, электротехническая, автомобильная промышленности, кроме того, его используют в ювелирных сплавах, для протезирования зубов и т.д. Обзор современных исследований говорит о том, что постоянно выявляются новые неожиданные области, где можно использовать этот благородный металл.

Учитывая все возрастающие потребности в минеральном сырье и ограниченные возможности его добычи важно повышение эффективности определения металлов в минеральном сырье. Так, в Стратегии развития геологической отрасли до 2030 года затронута тема об усовершенствовании используемых методов исследования веществ, позволяющих получать всестороннюю аналитическую характеристику геологического вещества на основе элементного анализа [4].

Перспективным методом определения как микро-, так и макроколичеств платиновых металлов в минеральных рудах и рудных концентратах является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) [1].

В данной работе изучено поведение палладия при облучении его ультрафиолетом, положительно сказывающееся на устранение мешающего влияния водорода при определении палладия методом инверсионной вольтамперометрии.

Ультрафиолетовое облучение (УФО) – это принципиально новый способ избавления от помех, применяемый нами при электроконцентрировании палладия на поверхность углеродсодержащих электродов.

Облучение раствора УФ не только сдвигает равновесие между двумя фазами на поверхности твердой частицы или в ее объеме, но и меняет установившееся до облучения распределение частиц между различными формами адсорбции водорода на палладии.

На рис. 1 приведены вольтамперные кривые электроокисления осадка палладий-водород, осажденного из раствора 1М KCl + 0,1 М HCl при потенциале электролиза минус 0,8 В. В области потенциалов минус 0,1...0,2 В происходит электроокисление молекулярного водорода, адсорбированного на осадках палладия; в области потенциалов 0,3...0,5 В происходит совместное электроокисление водорода, адсорбированного палладием и собственно палладия [2].