

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

Марат Дана Мараткызы

Разработка способа получения кислотоупорного порошка механохимической  
активацией золошлаковых отходов

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

специальность 5В070900 – Металлургия

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ  
ассоц. проф. канд. техн. наук  
 Чепуштанова Т.А.  
“30” апреля 2019 г.

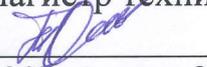
**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: " Разработка способа получения кислотоупорного порошка  
механохимической активацией золошлаковых отходов "

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнил

Марат Д.М.

Руководитель от РГП ИПГ  
магистр технических наук  
 Осеров Т.Б.  
“30” апреля 2019 г

Научный руководитель  
ассоц. проф. канд. техн. наук  
 Гусейнова Г.Д  
“30” апреля 2019 г



Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова  
Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов  
5B070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ



Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ  
ассоц. проф. канд. техн. наук  
Чегуштанова Т.А.  
30 апреля 2019 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся Марат Дана Мараткызы

Тема: Разработка способа получения кислотоупорного порошка механохимической активацией золошлаковых отходов.

Утверждена приказом Ректора Университета № 1113-б от «8» октября 2018 г.

Срок сдачи законченной работы: «2» мая 2019 г.

Исходные данные к дипломной работе: Промышленные отходы преимущественно ТЭЦ и ТЭС;

Краткое содержание дипломной работы:

а) критический обзор: утилизация отходов промышленности, бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов, химически стойкие материалы и защита оборудования от воздействия агрессивных сред;

б) экспериментальная часть: Сырьевые материалы и методы исследования, режимы механохимической обработки материалов, результаты экспериментов;

в) экономическая часть: расчет затрат на проведение исследований, расчеты себестоимости и рентабельности, определение технико-экономических показателей;

г) охрана труда: анализ опасных производственных факторов и расчет защитных мероприятий.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены 15 слайдов презентации работы

Рекомендуемая основная литература: из 12 наименований

**ГРАФИК**  
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	5.02.2019 г.	
Литературный обзор	20.02.2019 г.	
Экспериментальная часть	18.03.2019 г.	
Экономическая часть	19.04.2019 г.	
Безопасность и охрана труда	25.04.2019 г.	
Заключение	27.04.2019 г.	
Нормоконтроль	02.05.2019 г.	

**Подписи**

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу  
(проект)  
с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

Наименования разделов	Консультанты И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова	19.04.2019 г.	
Охрана труда	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова	25.04.2019 г.	
Нормконтролер	канд. техн. наук С.С Коньратбекова	02.05.2019 г.	

Научный руководитель

  
подпись

Гусейнова Г.Д.

Задание принял к исполнению обучающийся

  
подпись

Марат Д.М.

Дата

" 18 " октября 2018 г.

## АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөліктен, қорытындыдан және қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Жұмыс 30 беттік компьютерлік теруден, 5 суреттен, 4 кестеден тұрады. Қолданылған әдебиеттер тізімі 12 атаудан құралған.

Диплом жұмысының мақсаты ол пайдаланылатын шикізат материалының сапасың анықтау , қождардан қышқылды реттеу ұнтағын алу шарттарының әзірленуі, түпкі өнімнің негізгі сапа көрсеткешін анықтау.

Зерттеу нысаны: ЖЭО(Жылу электр орталығы) және ЖЭС-тін(жылу электр станциясы) өнеркәсіптік қоқыстары. Материалдар планетарлы - ортадантепкіш диірменде зертханалық механикалық өндеуге жіктелді.

Жұмыста қышқылдық жылу электр станцияларындағы күлді және шлактарды механохимиялық өндеу әдістерін әзірлеудің және қышқылға төзімді ерітінділер мен цементтер үшін ұн өндірудің нәтижелері келтірілген. Көптеген зерттеулердің нәтижесі Қазақстанның жылу-энергетикалық, металлургиялық және химия өнеркәсібінің, ең алдымен, азаматтық құрылыс саласында пайдаланылатын әртүрлі бетондар мен автомобиль жолдары негіздерін салу үшін қолайлы екенін көрсетеді. Әр түрлі өндірістердің кәсіпорындары жыл сайын қоқыстарға төгіліп, миллиондаған тонна қоқыс тастайды, олар құрылыс материалдары өндірісі үшін шикізат ретінде қолданыла алады. Өнеркәсіптік қалдықтарды пайдаланудың қызығушылығы шикізаттың белгілі бір түрлерінің шектеулі қоры және өндіріс шығындарын төмендете отырып, көп өнімдерді алу ниеті сияқты маңызды себептерге байланысты.

Жұмыста, сондай-ақ, қоршаған ортаны қорғау бөлімдері қарастырылған және зерттеудің экономикалық көрсеткіштері есептелген.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, основной части, заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 30 страницах компьютерного набора, включает 5 рисунков, 4 таблицы. Список использованной литературы содержит 12 наименований.

Цель дипломной работы состоит в определении показателей качества используемого сырьевого материала, в разработке условий получения кислотоупорного порошка из зол шлаков, в разработке основных показателей качества конечного продукта.

Объект исследования: промышленные отходы преимущественно ТЭЦ и ТЭС. Материалы подвергались механической обработке в лабораторной центробежно - планетарной мельнице.

В работе представлены результаты по разработке способа механохимической переработки зол и шлаков ТЭЦ кислотного класса и получения муки для кислотостойких растворов и цементов.

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что отходы теплоэнергетической, металлургической и химической промышленности Казахстана пригодны, прежде всего, для производства различных бетонов, применяемых в гражданском строительстве и для устройства оснований автомобильных дорог. Предприятия различных отраслей промышленности ежегодно сбрасывают в отвалы миллионы тонн отходов, которые можно использовать как сырьевые ресурсы для производства строительных материалов. Интерес к утилизации отходов производств вызван такими важными причинами, как ограниченность запасов некоторых видов сырьевых ресурсов и стремление получить больше продукции с меньшими издержками производства.

В работе также рассмотрены разделы, касающиеся охраны окружающей среды и рассчитаны экономические показатели проведенных исследований.

## ANNOTATION

The thesis consists of a task, introduction, 4 heads, the conclusion, the list of the used literature. Work is stated on 30 pages of a computer set, includes 5 drawings, 4 tables. The list of the used literature contains 12 names.

The purpose of the thesis consists in definition of indicators of quality of the used raw material, in development of conditions of receiving acidproof powder of the evils of slags, in development of the main indicators of quality in the final product.

Object of research: industrial waste mainly electric central heat, heat electric station. The materials are machined in a laboratory centrifugal - a planetary mill. The paper presents the results of the development of the method of mechanochemical processing of ashes and slags of acid-grade thermal power plants and the production of flour for acid-resistant solutions and cements.

The results of numerous studies indicate that waste heat and power, metallurgical and chemical industries in Kazakhstan are suitable, above all, for the production of various concretes used in civil engineering and for the construction of foundations of roads. Enterprises of various industries annually dump into the dumps millions of tons of waste, which can be used as raw materials for the production of building materials. The interest in utilization of industrial wastes is caused by such important reasons as the limited reserves of certain types of raw materials and the desire to get more products with lower production costs.

In work also discussed topics relating to environmental protection and economic indicators designed studies.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический обзор	12
2	Основная часть	15
2.1	Анализ зол шлаковых смесей	15
2.2	Режимы механохимической обработки материалов	17
2.3	Методы исследования синтезированного материала	17
2.4	Определение степени механической активации дилатометрическим методом	18
2.5	Исследование активированного кварца и смеси оксидов	19
2.6	Исследование старения активированного кварца методом измерения электросопротивления	22
2.7	Характеристика зол некоторых ТЭЦ Казахстана	23
2.8	Использование активированной золы при получении кислотоупоров на жидком стекле	28
3	Экономическая часть	32
4	Безопасность и охрана труда	35
	Заключение	37
	Список использованной литературы	38

## ВВЕДЕНИЕ

### **Современное состояние научно-технической проблемы.**

Огромные скопления крупнотоннажных отходов промышленности являются источником загрязнения окружающей среды и вызывают нарушения сложившихся в природе экологических связей. Поэтому реализация резервов экономии за счет использования вторичных ресурсов - одна из важнейших задач хозяйствования.

В отвалах накапливаются крупнотоннажные отходы различных отраслей промышленности Казахстана: золы и шлаки теплоэлектростанций, теплоэлектростанций, доменные гранулированные шлаки Карагандинского металлургического комбината, электротермофосфорные шлаки Шымкентского производственного объединения “Фосфор”, карбидная известь-пушонка Карагандинского производственного объединения “Карбид” и фосфогипс ряда химических предприятий. Наиболее значительны объемы отходов топливо - энергетических предприятий.

Казахстан обладает огромными запасами каменного угля, но качество этого угля в большинстве месторождений довольно низкое из - за большого содержания в нем минеральной части. Например, содержание минеральной части в Экибастузском угле достигает 50 % и выше. Экибастузское месторождение – одна из эффективных топливных баз Республики Казахстан для ТЭС. На его углях работает большинство тепловых электростанций Казахстана. Годовой объем добычи угля на Экибастузе составляет порядка 150 млн. тонн в год, что недостаточно для покрытия всех потребностей тепловых электростанций в РК. Однако даже сжигание этого угля дает в год около 70 млн. тонн шлака и золы. Такое количество отходов требует строительства специальных зол отвалов и хранилищ, занимающих большие площади, и их содержание.

Для защиты металлических и керамических поверхностей производственных сооружений от воздействия агрессивных сред наиболее широко используются различные неорганические материалы, получаемые по разным технологиям. Достаточно простыми по способу получения и эффективными по эксплуатационным характеристикам являются композиционные образования, которые готовят из смеси порошков различной дисперсности ряда минералов с полимеризующейся связкой. Мелкодисперсным наполнителем для них в основном служили андезитовая и диабазовая мука. Однако, месторождений этих минералов на территории Казахстана нет и они привозятся в Республику из различных регионов России и Украины, что в нынешних условиях экономической дезинтеграции представляет серьезные трудности. Стоимость их резко возросла и появилась необходимость замены ранее применяемых материалов на равноценные по качеству и экономически более эффективные, с использованием сырьевых запасов Республики, либо отходов ее промышленных предприятий.

Отходы, как побочные продукты высокотемпературных технологических процессов являются метастабильными материалами.

В соответствии с химическим и фазовым составом для химически стойкого материала - полноценного заменителя андезитового и диабазового наполнителя были выбраны золошлаковые отходы. В большинстве случаев при подготовке отходов и использовании их в качестве сырья при получении новых материалов применяется предварительная тепловая обработка. Нами предлагается использовать механохимические приемы обработки отходов, приводящие к глубоким изменениям в материале при малых экономических и энергетических затратах. Подбором состава обрабатываемого сырья и режимов механического воздействия определены условия получения высокодисперсных частиц сложного состава и строения. Они представляют собой многослойные образования с последовательным переходом от аморфного к полимерному и кристаллическим слоям. Получение частиц с конкретным составом и строение слоев определяет дальнейшее направление их использования.

Замена термической обработки механохимической активацией значительно снижает затраты на подготовку сырьевых материалов и расширяет возможности их применения. Наибольшую ценность такие материалы представляют для получения композитов с полимеризующейся связкой, которые широко используются в качестве химически стойкой защиты различных агрегатов, работающих в агрессивных средах. Потребность в таких материалах только для ТЭЦ Казахстана составляет порядка десятков тысяч тонн. Эффективность от внедрения результатов предлагаемой работы позволит сэкономить только по данной отрасли порядка 100 млн. тенге ежегодно.

#### **Актуальность работы**

В работе представлены результаты по разработке способа механохимической переработки зол и шлаков ТЭЦ кислотного класса и получения муки для кислотостойких растворов и цементов. Получаемая из зол и шлаков кислотоупорная мука является полноценным заменителем андезитовой муки, которая в настоящее время поступает из города Кандопоги (Российская Федерация) По своим физико-механическим характеристикам цемент на зольной муке не уступает андезитовой, а по некоторым технологическим показателям значительно превосходит. Так температура твердения снижается с 15 - 18 °С до 0 °С, что значительно расширяет возможности его использования.

Разработка технологий получения безобжиговых кислотоупорных плиток из золошлаковых отходов представляет большой интерес для предприятий топливно-энергетической, химической, металлургической и пищевой промышленности Казахстана, где требуется проведение футеровочных работ по защите объектов от воздействия агрессивных сред.

**Цель работы** состоит в определении показателей качества используемого сырьевого материала, в разработке условий получения кислотоупорного

порошка из зол шлаков, в разработке основных показателей качества конечного продукта.

**Объектом исследования** являются промышленные отходы преимущественно ТЭЦ и ТЭС. Материалы подвергались механической обработке в лабораторной центробежно - планетарной мельнице.

**Задачи работы:**

- Провести химический анализ зол ТЭЦ
- Отработать режимы механохимической обработки
- Определить степень механической активации
- Определить кислотоупорность материала, получаемого переработкой золошлаковых отходов

**Научная новизна:** оценивалось качество исходного сырья, подбирались состав шихты для кислотоупорного порошка, отрабатывались условия измельчения и степень дисперсности частиц. Подбирались добавки, обеспечивающие новое качество материала, оптимальные условия обеспечивались использованием баритовых руд.

**Теоретическая основа** – анализ литературных данных, промежуточные научные отчеты.

**Методологическая основа** – методы исследования на определение кислотостойкости, дисперсности, плотности, прочности, а также дилатометрический, термографический, определение электросопротивления.

**Практическая база написания** - РГП «Институт проблем горения».

**Обоснованием для написания** работы послужили выполненные дипломантом эксперименты и лабораторные испытания, которые показали принципиальную возможность осуществления предлагаемой технологии.

## 1 Критический обзор

Механохимия за 30 лет с момента опубликования первой обобщающей работы одним из ее основоположников сделала огромный скачок в своем развитии. Эта область науки привлекает внимание исследователей и специалистов из различных отраслей промышленности. Результаты многочисленных исследований за 20 лет (т.е. к 1987 году) обобщены в крупных монографиях. И в настоящее время продолжают активно проводиться работы как фундаментального, так и практического характера, т.е. для использования их в целях создания новых материалов с различными свойствами и назначением. Прежде всего, это связано с тем, что физические процессы, происходящие при механическом воздействии, столь многочисленны, что число механизмов, по которым могут инициироваться химические реакции, сопровождающие механическое воздействие, до конца не известно [1].

Механическое воздействие для изменения состояния структуры и свойств твердого тела бывает статическим, динамическим и импульсноударным. Последнее имеет место в мельницах-активаторах и составляет основу механохимической обработки материалов. Согласно, основные процессы передачи механической энергии при ударном воздействии сводятся к следующему: в момент удара частицы (шара), летящей с большой скоростью, о поверхность твердого тела (обрабатываемый материал - порошок) в области контакта в зоне субмикроскопической деформации происходит аккумуляция энергии и появляются "сгустки энергии", ослабляющие решетку. Возникают разрушения структуры, связанные с выбросом из нее атомов и электронов, а также с возбуждением фононов. Это состояние получило название "магма-плазмы". В момент удара возникают также упругие напряжения, которые в короткое время  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  достигают очень больших величин и приводят к распространению интенсивного возмущения. Это сопровождается образованием и миграцией дислокаций, а также возникновением области микропластичности с частично разрушенной структурой. Причем, как правило, эта область многослойна: зона первичного, вторичного и т.д. возмущения. Газы и примеси, адсорбированные на поверхности, вследствие перемещения материала, будут переноситься в глубь зон деформации. Верхний слой частиц диспергируемого материала наиболее насыщен компонентами из окружающей среды или от материала обрабатывающего инструмента. Этот слой называется слоем Бейлби. При обработке на воздухе или в другой реакционной среде над слоем Бейлби всегда образуется реакционный слой. Между слоем Бейлби и ненарушенным материалом может быть несколько переходных слоев с различной степенью дефектности и деформации структуры. Самый верхний слой характеризуется квазиаморфной структурой. Устойчивость метастабильного состояния сильно разупорядоченного граничного слоя обеспечивается примесями из окружающей среды. Таким образом, частицы обрабатываемого материала после

многократного импульсно-ударного воздействия представляют собой многослойные образования с различной структурой отдельных зон, протяженность которых зависит от условий и интенсивности обработки, а также от свойств обрабатываемого материала [2].

За упругой и пластической деформацией следует образование и развитие трещин в твердом теле. При этом рвутся межатомные связи и образуется свежая поверхность. В центре развиваемой трещины возникают очень высокие напряжения, вызывающие микроскопическую деформацию [3].

В этом устье трещины реализуется высокоактивное плазмоподобное состояние. На короткое время температура может достигать  $10^5$  К и выше. Поскольку возбуждение, вызываемое трещиной, заключено в узком объеме, происходит его быстрая релаксация [4].

Возникновение высокоактивного короткоживущего состояния, разрыв химических связей и увеличение поверхности при измельчении порошков - каждый из процессов по отдельности и все в сумме могут вызвать химическое взаимодействие между компонентами измельчаемой смеси [5].

Таким образом, энергия механического воздействия, передаваемая частицам твердого тела реализуется на образование различного рода дефектов (дислокации, вакансии и их комплексы), перемещение дефектов по поверхности и объему тела; локальные возбуждения колебательных и электронных уровней с последующим разрывом связей и образованием новых; переход части энергии в джоулево тепло, выброс электронов и ионов, люминисценцию и в другие виды излучения [6].

Все процессы дефектообразования под действием внутренних напряжений приводят к возникновению электрических полей в объеме и на поверхности твердых тел и изменению проводимости. Механизмы возникновения зарядов на поверхности деформируемых частиц различны: за счет пьезоэффекта в таких кристаллах, как  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnS}$ ; контактное наведение зарядов: заряженные поверхности частиц и дислокации. Кроме того, на поверхности частиц образуется электрический двойной слой [7].

Напряжения в зоне деформации, большое количество дефектов и их перемещение, а также электрическое поле на поверхности частиц интенсифицируют процессы массопереноса, в результате чего происходит смешение компонентов обрабатываемой порошковой смеси на атомном уровне, и прежде всего, в приповерхностных слоях частиц, где образуются новые соединения. Затем этот процесс может охватить весь объем. Происходит так называемое механическое легирование или сплавление - образуются твердые растворы или интерметаллиды [8]. Причем не всегда вещество, получаемое механическим сплавлением, совпадает по структуре с тем, что получают при нагревании тех же компонентов. Соединения получают, как правило, в метастабильном состоянии.

Как уже отмечалось выше, деформированный участок твердой частицы состоит из нескольких зон, верхняя из которых насыщена примесными атомами

из окружающей среды, в том числе и различными газами. Адсорбированный газ, находящийся в слое, толщина которого может меняться от 50 нм до нескольких микрометров. При достижении определенных значений концентраций реагентов, т.е. при насыщении до определенного количества газом приповерхностных слоев, между реагентами возможна трибохимическая реакция. Ядром этих реакций являются высоковозбужденные состояния (трибоплазма) деформируемой поверхности частиц. Особенности трибоплазмы являются малое время существования  $< 10^{-7}$  с, локализация в очень ограниченных областях решетки твердого тела, высокие кинетические температуры  $> 10^4$  К [9].

Все процессы структурной перестройки и химического взаимодействия начинаются на поверхности, и скорость гетерофазных реакций, как известно, пропорциональна не количеству вещества, а величине поверхности твердого тела. Эта поверхность обогащена дефектами и радикальными центрами, которые благодаря своей высокой реакционной способности вступают в различные взаимодействия с газообразными, жидкими и твердыми компонентами, при этом происходит модификация поверхности [10-11].

Так, при диспергации кварца на его поверхности образуются реакционноспособные группы с ненасыщенными валентностями из-за разрыва связей Si-O. Эти центры легко реагируют с водой и органическими веществами. На этом основан процесс полимеризации поверхности (полимерной прививки) неорганических твердых веществ, который широко используется при подготовке наполнителей для полимерных композиционных материалов [12].

## 2 Основная часть

### 2.1 Анализ золошлаковых смесей

Проводились исследования зол, сжигаемых на ТЭС углей Экибастузского и Карагандинского бассейнов. Рентгенофазовый анализ показал, что они состоят в основном из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (59 - 88 %),  $\text{CaO}$  содержится от 1 до 8 %. Характер карбонатных включений в этих золах устанавливался визуальным просмотром путем определения на вскипаемость при взаимодействии с 10 % раствором  $\text{HCl}$  на их крупнозернистые включения, выделенные по методике ГОСТа 212116.4-75. При этом обнаружено бурное действие раствора на золы Карагандинской ГРЭС-1. Установлено, что зола Карагандинской ГРЭС в обычном виде не пригодна как сырье для получения керамических изделий, в связи с чем с целью обезвреживания действия карбонатных включений рекомендовано ее измельчение до крупности  $1 \cdot 10^{-3}$  м.

Химический состав вяжущих материалов оценивается по модулю - основности  $M_o$ , определяемому по формуле:

$$M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (1)$$

В соответствии со значением основного модуля материал условно разделяется на основной ( $M_o > 1$ ), кислый ( $M_o < 1$ ) и нейтральный ( $M_o \approx 1$ )

Золы экибастузского и карагандинского углей, содержащие  $\text{CaO}$  в основном до 4,5 %, пригодные как сырье без предварительной обработки по технологической линии, включающей вальцы тонкого помола. Зола Карагандинской ГРЭС-1, содержащую около 8 %  $\text{CaO}$ , необходимо измельчать. Золы ГЭС являются продуктом термохимических и фазовых превращений неорганических компонентов топлива, состоящих в основном из минералов, вмещающих горные породы. Соответственно преобладающими минералами в золошлаковых материалах ТЭС являются мета и ортосиликаты, алюминаты, ферриты, алюмоферриты, различного состава шпинели, дегидратированные глинистые минералы, в значительных количествах присутствуют оксиды, например, кварц, тридимит, кристобалит, корунд,  $\gamma$ -глинозем, оксиды кальция, магния и другие; часто, но в малых количествах присутствуют сульфаты, хлориды, очень редко фториды.

Предварительное изучение исследуемых зол ТЭС под микроскопом в шлифах и иммерсионных препаратах показало, что они имеют одинаковый качественный фазовый состав с различным количественным соотношением, т. е. в одних золах преобладает аморфизованное глинистое вещество, в других - стекло, кристаллическая фаза.

Исследуемые золы - рыхлый материал черно-серого цвета. Под микроскопом не просматриваются, так как представляют непрозрачную массу

из-за наличия в них значительного количества органического вещества. В золах оно существенно отличается от исходного в топливе и представлено коксом и полукоксом с низкой гигроскопичностью и выходом летучих. Недожег присутствует либо в виде самостоятельных органических частиц, либо в виде включений в агрегаты, образованные разными фазами.

Микроскопическое изучение зол ТЭС, освобожденных от органического вещества, показало, что основными составляющими фазового состава являются аморфизованные глинистые агрегаты, стекловидное вещество и кристаллические фазы, представленные кварцем, полевым шпатом, кальцитом и в меньшем количестве магнетитом, гематитом, корундом и другими минералами.

Стекловидное вещество является продуктом термохимического воздействия на минеральную часть (в основном глинистую) топлива. Обнаружена идеально шаровая или достаточно сферическая (сплошная или полая) форма большинства стекловидных частиц золы. Кроме того, выделена чешуйчатая и губчатая формы. Часто частицы представлены вспученной массой.

Аморфная (стекловатая) фаза (10 - 65 %) исследуемых зол неоднородна, представлена двумя разновидностями стекла: бесцветной (по светопреломлению 1,540 - 1,580) и в виде оплавленных шариков размером до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  м желтого и реже желто-бурого цвета из-за наличия оксида железа. Поэтому светопреломление его более высокое 1,600 - 1,630. Поверхность и контуры бесцветных шариков в основном нечистые, коррелированные, а шариков, окрашенных в желтый и бурый цвет - ровные, чистые, реже подвержены слабой коррозии. В шариках стекла содержатся включения полевого шпата, магнетита, гематита, глинистых частиц и иногда зерна кварца. Кристаллическая часть зол представляется как первичными минералами, сопутствующими органической части топлива, так и новообразованиями, полученными в топочном процессе. В основном кристаллическую часть золы составляют кварц, полевой шпат, муллит, магнетит, гематит, кальцит, доломит и кристобалит.

Кварц присутствует чаще в виде идиоморфных бесцветных кристаллов размерами  $(30 - 250) \cdot 10^{-6}$  м. Мелкие зерна кварца частично по краям оплавлены. Полевой шпат представлен олигоклазом и анартитом. Зерна полевого шпата изменены очень слабо и частично остеклованы по краям. Очень редко в оторочке стекла видны поры и иногда редкие точечные и игловидные кристаллы муллита длиной до  $0,5 \cdot 10^{-6}$  м.

Карбонаты представлены бесцветными мелкими образованиями кальцита и доломита размерами в основном до  $40 \cdot 10^{-6}$  м. Магнетит и гематит часто образуют округлые скопления красно-бурого и черного цвета. Кристобалит встречается очень редко в виде каемок вокруг изменившихся зерен кварца.

Аморфизованные глинистые агрегаты (10 - 70 %) занимают промежуточные положения между кристаллической и стекловидной группами

веществ и состоят в основном из однородных тонкодисперсных точечных образований со средним показателем преломления 1,570; двупреломление низкое. Они относятся к каолиниту.

## 2.2 Режимы механохимической обработки материалов

Механическую обработку материалов проводили в центробежно-планетарных мельницах при скорости вращения платформы 700 оборотов в минуту. Скорость вращения размольных сосудов составляла 1200 оборотов в минуту. Величина ускорения при обработке в центробежной мельнице достигала 20 g. Время воздействия варьировалось от 5 до 60 мин (с остановкой через каждые 5 мин).

## 2.3 Методы исследования синтезированного материала

Для исследования обработанного материала применялся дилатометрический анализ, а также измерение электросопротивления.

– *измерение электросопротивления.* Образцы запрессовывались в ампулы до плотности в 1,5 - 1,7 раза превышающей насыпную. Измерение электросопротивления сформованных образцов проводилось на мегометре при напряжении 500 В. Первое измерение фиксировалось сразу после помола, затем через 3 и 6 часов и далее ежесуточно в течение месяца.

– *дилатометрический анализ* проводился на автоматическом самопишущем дилатометре с программным управлением фирмы ORTON (рисунок 1) при коэффициенте усиления 500. Скорость нагрева составляла 3°C в минуту. Результаты дилатометрических измерений представлены в виде зависимости изменения размеров образца от температуры или времени КЛТР. Рассчитывается как:

$$a = (\Delta L/L) \cdot 1/\Delta T \quad (2)$$

где L - исходные размеры образца;

$\Delta L$  - изменение длины образца в интервале температуры  $\Delta T$ .

На активированных порошках, как каждого компонента в отдельности, так и смеси компонентов проводился синтез образцов в результате окислительно-восстановительных реакций в реакционных смесях. Определяли температуру восстановления образца и фазовый состав синтезированных образцов в зависимости от условий предварительной активации.



Рисунок 1– Дилатометр фирмы ORTON

## 2.4 Определение степени механической активации дилатометрическим методом

Использование дилатометрического анализа для оценки степени механической активации в результате размола шихтовой смеси на мельницах динамического действия основывается на том, что накопленная упругая энергия в диспергируемых частицах приводит к изменению физического состояния материала через изменение фононной и электронной составляющей кристаллической решетки, т.е. прочности связи элементов структуры. Следствием этого одной из форм выражения в изменении состояния механически активированного материала является изменение его тепловых свойств в том числе интенсивности теплового расширения материала.

Сопоставляя результаты дилатометрических измерений (изменения размеров образца с температурой  $\Delta L/L = f(T, ^\circ\text{C})$  до и после механической активации исследуемого материала) можно оценить степень активации порошковой смеси. Конкретно определяется отношение площади ( $S_1$ ) под кривой  $\Delta L/L = f(T, ^\circ\text{C})$  до фиксируемой температуры ( $T_{\text{экс}}$ ) для образца неактивированного материала к площади ( $S_2$ ) под аналогичной кривой (до  $T_{\text{экс}}$ ) для механически активированного материала:

$$K_{\text{акт}} = S_1/S_2 \quad (3)$$

В зависимости от структурных изменений в диспергированном материале  $K_{\text{акт}}$  может быть как больше, так и меньше единицы.

Как следует из выше приведенных результатов, основу золошлаковых отходов составляет кварц, как в кристаллическом, так и аморфном состоянии. В достаточно большом количестве входят оксиды алюминия и железа. Поэтому на первом этапе исследовательской работы было проведение и анализ активированного состояния отдельных окислов, входящих в состав золы.

## 2.5 Исследование активированного кварца и смеси оксидов

Как следует из выше приведенных результатов, основу золошлаковых отходов составляет кварц, как в кристаллическом, так и аморфном состоянии. В достаточно большом количестве входят оксиды алюминия и железа. Поэтому на первом этапе исследовательской работы было проведение и анализ активированного состояния отдельных окислов, входящих в состав золы.

Кварц с размером частиц 200 мкм подвергался обработке в планетарной мельнице в течение 10, 20, 30 мин и более. В результате средний размер частиц уменьшается соответственно до 100, 80 и 65 мкм. При дальнейшем размолу интенсивность диспергации резко снижается. Диспергирование корунда  $Al_2O_3$  прекращается уже через 10 мин. Дальнейшая обработка идет практически без измельчения  $Al_2O_3$ . Наиболее интенсивно уменьшение размера частиц происходит у окислов железа. В течении 5 минутного помола размер частиц уменьшается от 100 до 35 мкм и затем с увеличением времени - до 15, 10 мкм и меньше.

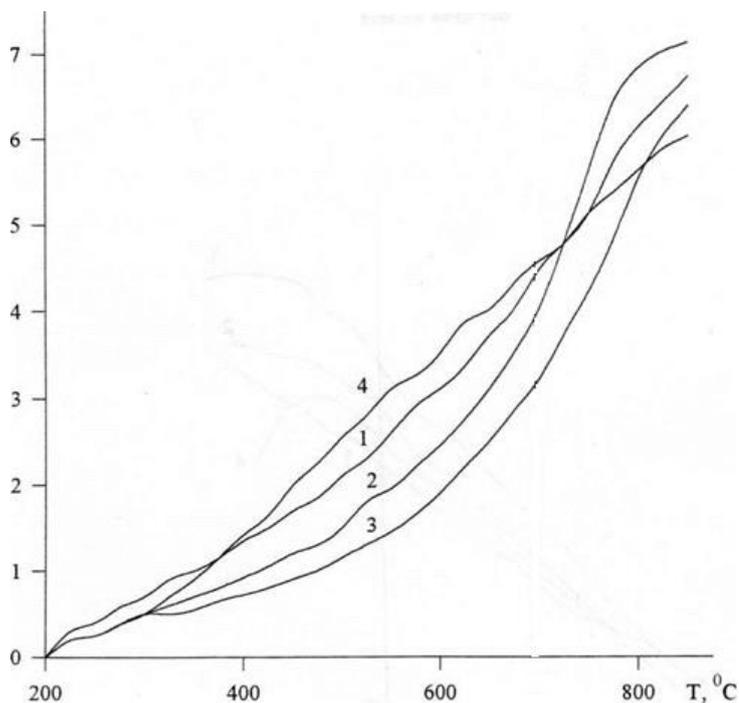
При этом аморфизация частиц наиболее сильно выражена на кварце, что согласуется и с литературными данными. Уширение основного рефлекса на рентгенограммах от времени обработки 10, 20 и 30 минут составляет соответственно 15, 27 и 36 %. Для окислов железа и алюминия, обработанных 30 минут она не превышает 10 %. Большой интерес представляют результаты дилатометрических исследований. На рисунках представлены дилатометрические кривые для кварца, окислов железа и смеси кварца и оксидов железа  $SiO_2 : Fe_2O_3 = 50:50$ , как в исходном состоянии, так и после активации в течение 20 и 30 минут и последующего отжига. Проведена оценка степени активации  $K_{акт}$  окислов по отдельности и их смеси. Как следует из хода дилатометрических кривых состояние и структура  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  и их смеси за одно время активации меняется по-разному.

Для кварца коэффициент линейного термического расширения после активации уменьшается, и показатель степени активации  $K_{акт}$  принимает значение меньше 1, т.е. 0,17 и 0,39, соответственно после 20 и 30 мин обработки (рисунок 2). Следовательно, даже при достаточно интенсивной диспергации и аморфизации частиц кварца амплитуда фоновых колебаний в решетке после механической обработки кварца уменьшается, что может быть связано со значительным сжатием кристаллической решетки. После отжига

термическое расширение образцов возвращается к исходному не активированному материалу.

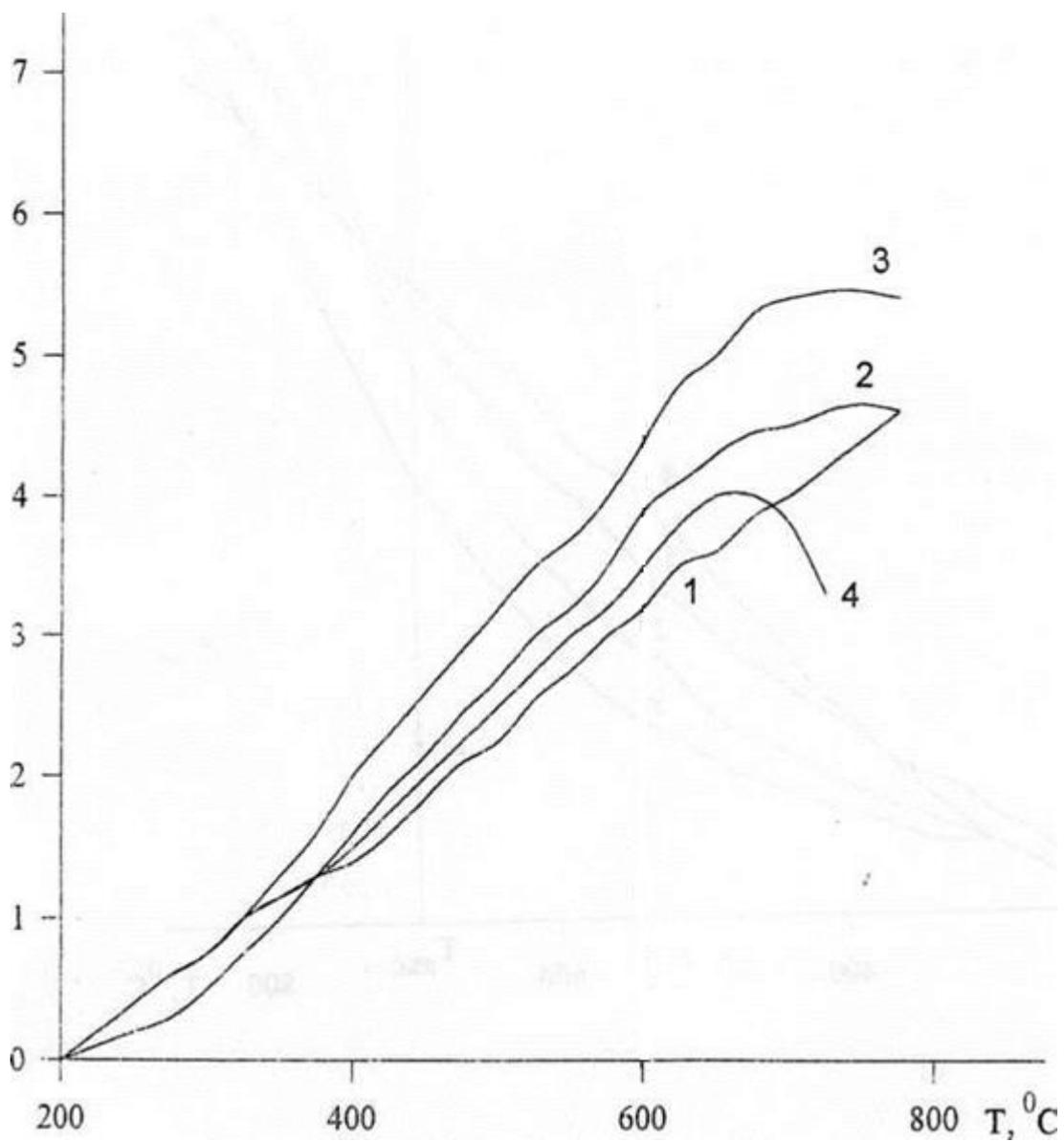
КЛТР для оксидов железа после механической активации изменяется противоположно тому, как это имеет место для  $\text{SiO}_2$ , т.е. возрастает после активации, а после отжига снижается до исходного значения (рисунок 3). Поэтому  $K_{\text{акт}} > 1$  и равен 1,08 и 1,19, соответственно после 20 и 30 мин обработки в мельнице. Активированный  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  прежде всего характеризуется высокой дисперсностью, поэтому  $K_{\text{акт}} > 1$  обусловлено большой удельной поверхностью частиц.

Для смеси ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) закономерности в изменении хода дилатометрических кривых от времени активации более сложные. Через 20 мин измельчения смесь характеризуется показателем активации  $K_{\text{акт}} = 0,32$ , а через 30 мин обработки  $K_{\text{акт}} = 0,07$ . Ход дилатометрической кривой этого материала приближается к кривой исходного состояния, но существенно снижается температура спекания. Такие закономерности термического расширения смеси свидетельствуют о том, что на первых этапах измельчения преобладающая роль в изменении состояния системы отводится измельчению, аморфизации и эффекту сжатия кристаллической решетки  $\text{SiO}_2$ . Затем уже превалирующая роль отводится изменению состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Повышенная энергоемкость активированной смеси интенсифицирует процесс спекания.



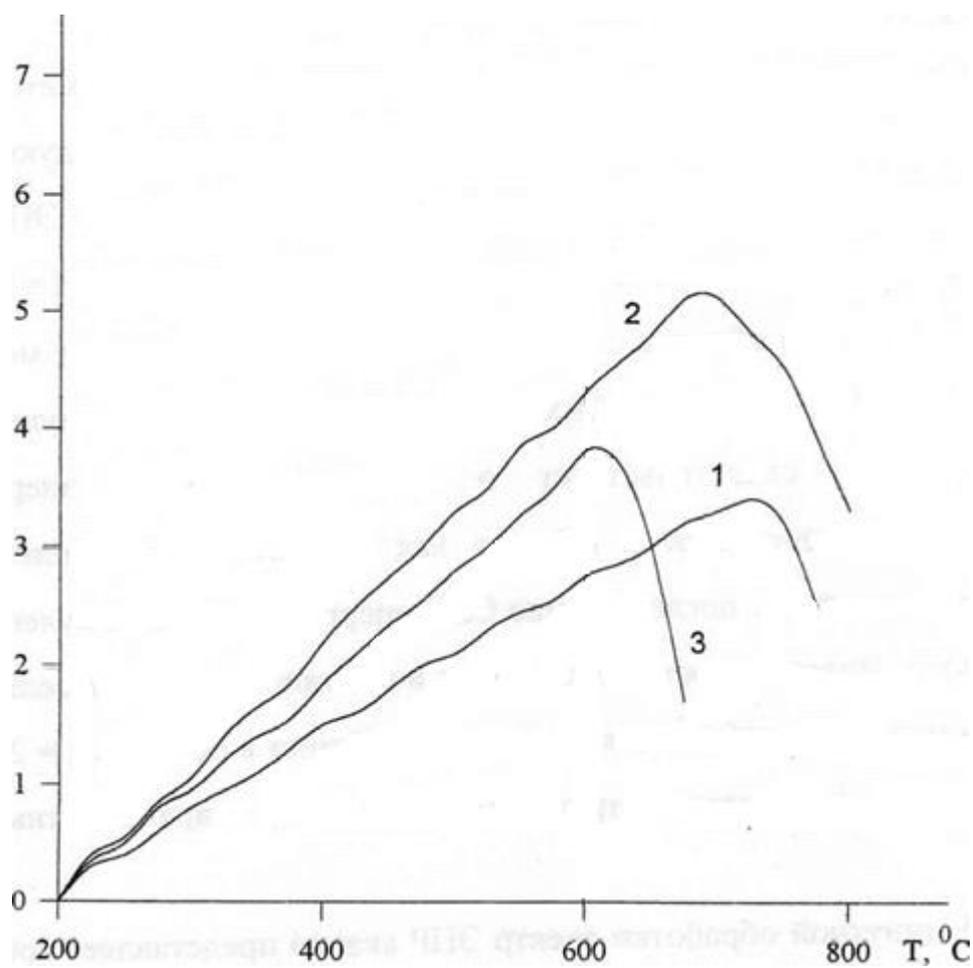
1 - в исходном состоянии, 2 - после 20 минут активации,  
3 - после 30 минут активации, 4 - после отжига активированного образца

Рисунок 2 – Дилатометрические кривые кварца  
 $\Delta L/L$



1 - в исходном состоянии, 2 - после 20 минут активации,  
 3 - после 30 минут активации, 4 - после отжига активированного образца

Рисунок 3- Дилатометрические кривые смеси оксидов железа  
 $\Delta L/L$



1 - в исходном состоянии, 2 - после 20 минут активации, 3 - после 30 минут активации

Рисунок 4 - Дилатометрические кривые смеси кварца и оксидов железа  $\Delta L/L$

## 2.6 Исследование старения активированного кварца методом измерения электросопротивления

Электросопротивление является одной из наиболее чувствительных характеристик изменения состояния и структуры материала, особенно после механического воздействия. При этом методы измерения достаточно просты и надежны. Образцы запрессовывались в ампулы до плотности в 1,5 - 1,7 раза превышающей насыпную. Измерение электросопротивления сформированных образцов проводили на мегомметре при напряжениях 500 В. Первое измерение фиксировалось сразу после помола, затем через 3 и 6 часов и далее ежедневно в течение месяца и более.

Измерение электросопротивления размолотого кварца и сжатого в закрытых ампулах до плотности  $(3,7 - 4,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$  показало снижение

удельного сопротивления более чем на порядок сразу после помола. Дальнейшее изменение сопротивления носит сложный характер: проходя через максимум через 7 - 8 суток после обработки. Затем уровень значений удельного сопротивления растет и через 20 суток достигает значений, соответствующих немолотому кварцу. Кривая  $\rho=f(t)$  отражает развитие процессов релаксации, проходящих в материале и связанных по всей видимости с рекомбинацией радикалов в активированном кварце. Причем, с увеличением времени помола до 15 минут удельное электросопротивление порошка снижается, т. е. плотность заряженных частиц, образовавшихся во время активации, повышается. Процесс рекомбинации развивается вяло и восстановление электросопротивления происходит на 27-е сутки от времени обработки. Следовательно, радикалы, образующиеся во время помола, с увеличением продолжительности обработки приобретают более устойчивую структуру. Возможно, это связано с более интенсивным разогревом в воздушной атмосфере, что способствует образованию более устойчивых радикалов ( $\text{SiH}$  и  $\text{SiOH}$ ). При изменении температуры обработки и состава атмосферы могут быть получены разнообразные твердофазные свободные парамагнитные комплексные радикалы ( $\text{SiCH}_2$  или  $\text{SiOCO}$ ), если обработка проводится в атмосфере  $\text{CO}$ . В обычных мельницах такая атмосфера может быть создана при введении в размалываемый кварц небольшого количества графита или других углеродсодержащих примесей. Действительно, размол с графитом (~3 %) привел к иным закономерностям в изменении электросопротивления порошка, что является прямым свидетельством особенностей в изменении состояния и структуры диспергированной смеси. Прежде всего, электросопротивление смеси сразу после помола возросло по сравнению с немолотым кварцем несмотря на то, что графит является достаточно хорошим проводником. Затем, в течение первых 3 - 4 суток электросопротивление резко падает и дальнейшее вылеживание материала в течение 3-х недель приводит к относительно незначительному повышению его электросопротивления. Таким образом, присутствие углерода, повышая  $\rho$  сразу после помола, значительно снижает его при последующем старении и стабилизирует состояние материала.

## 2.7 Характеристика зол некоторых ТЭЦ Казахстана

При разработке технологических приемов получения химически стойких материалов с использованием зол и топливных шлаков ТЭЦ были взяты золы Алматинской ГРЭС - 2, Кентауской ТЭЦ и Карагандинской ГРЭС, полученные при сжигании экибастузских углей, поскольку они относятся к материалам кислотного класса, в отличие от зол карагандинских углей.

Таблица 1 – Фазовый состав зол

Зола Алматинской ГРЭС	Зола Карагандинской ГРЭС	Зола Кентауской ТЭЦ	
Рентгеноаморфная фаза 10 % - SiO <sub>2</sub>	Рентгеноаморфная фаза 13 % - SiO <sub>2</sub>	исходная	После отжига
		Рентгеноаморфная фаза	
		18 % - SiO <sub>2</sub>	20 % - SiO <sub>2</sub>
Муллит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Муллит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> CaO	Муллит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> CaO	Муллит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>

Различия в фазовом составе золы разных ТЭЦ должно сказаться на развитии синтеза, на составе и структуре получаемого материала при использовании той или иной золы.

Еще одной важной характеристикой золы, которая может внести существенный вклад в качество получаемого материала, является ее грансостав, форма и однородность частиц. Золы в большинстве случаев характеризуется достаточно высокой дисперсностью. Размер их частиц колеблется в пределах 5-100 мкм. По зерновому составу зола близка к портландцементу, что и определило ее основное направление использования в качестве вяжущего. Частицы золы очень разнообразны по форме, что связано с их фазовым составом. Как правило, в золе присутствуют черные или бурые непрозрачные частицы аморфизированного обжигом глинистого вещества, обогащенного невыгоревшим коксом, капельки бесцветного или желтого стекла, оплавленные обломки зерен кварца и некоторое количество игольчатых кристаллов муллита. Встречаются также частицы, внутренняя часть которых не расплавилась и состоит из мельчайших минеральных и коксовых зерен.

Петрографический анализ используемой нами в работе золы Кентауской ТЭЦ показал, что в исходном состоянии она представляет собой в большом количестве непрозрачные шарообразные частицы диаметром 60 мкм, в меньшем количестве содержатся кристаллические частицы осколочного типа (SiO<sub>2</sub>) с линейным размером 30 - 40 мкм. Очень крупные кристаллы размером 300 мкм, с включениями шаровидных частиц, пузырьков и мелких кристаллов красного цвета (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) встречаются редко. Оксид железа входит также в красноватые кристаллики со сложной мелкозернистой внутренней структурой размером до 40 мкм. Наиболее крупные до миллиметра призматические

непрозрачные частицы являются, как правило, центрами коагуляции множествами мелких зерен аналогического вида, размер большинства из которых 25 - 72 мкм. Аморфная фаза представлена круглыми похожими на пузырьки, прозрачными и полупрозрачными частицами различного диаметра, от очень мелких до 60 мкм.

После помола в течение часа в вибромельнице Кентауская зола становится довольно однородна по дисперсности и состоит в основном из частиц размером до 15 мкм, среди которых есть круглые, призматические и очень много без определенной формы. Наблюдается очень высокая тенденция к слипанию частиц. Более крупных частиц, до 30 мкм, в количественном отношении немного, но в массовом их доля значительна, частицы крупнее 50 мкм практически не встречаются.

В муллитизированной золе Алматинской ГРЭС шарообразных частиц мало. Размеры их, в основном, 10 - 15 мкм. Встречаются полупрозрачные, но чаще они черные. Большая часть массовой доли пробы приходится на частицы размером 40-60 мкм, довольно много и более мелких.

Присутствуют также и крупные, до 120 мкм в поперечнике, частицы призматической формы обычно темные и почти непрозрачные. Много содержится кристаллических прозрачных частиц со сложной внутренней структурой с размером от очень мелких до 30 мкм.

Гранулометрический состав определяет прежде всего насыпную плотность золы, а следовательно, затем и шихты, содержащей эту золу. Значения удельной насыпной плотности для трех используемых нами зол приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Удельная насыпная плотность зол

№ п/п	Зола	Насыпная плотность золы, г/см <sup>3</sup>	
		в исходном состоянии	в молотом состоянии
1.	Алматинской ГРЭС	0,657	0,557
2.	Карагандинской ГРЭС	0,662	0,651
3.	Кентауской ТЭЦ	0,892	0,881

Согласно результатам анализа, наиболее плотная - Кентауская зола, минимальная плотность у Алматинской. После помола, когда дисперсность частиц повышается, плотность снижается для Карагандинской и Кентауской, соответственно, на 1,7 и 1,2 %, для Алматинской на 15,5 %. Помимо основной неорганической части золы в ней присутствуют остатки несгоревшего топлива (коксовая составляющая). При использовании золы в вяжущих материалах присутствие остатков кокса значительно ухудшает качество бетона, вызывая нежелательные объемные изменения, особенно в присутствии CaO и MgO, которые взаимодействуют с водой с образованием гидратов окисей, а затем

карбонатов. Как показано в работе, эффективным методом определения оставшегося количества кокса в золе и эффективности его сгорания при нагреве является дифференциальный термический анализ. В настоящей работе ДТА используемых зол проводился на дериватографе системы Paulic. Нагрев со скоростью 20 °С в минуту от 20 до 1000 °С проводился в печи с открытой спиралью. Масса навески шихты доводилась до 1,00 г. Содержание углерода в шихте определялось по потере массы при нагреве свыше 300 °С. Соотношение тепловых эффектов сгорания углеродистых соединений в различных образцах зол определялось отношениями площадей, образованными кривыми ДТА и горизонталью, отвечающей температуре начала термолиза.

На рисунке 5 приведены кривые термического расширения зольных образцов, полученные на автоматическом самопишущем дилатометре с программным управлением Orton при коэффициенте усиления 500. Скорость нагрева образца в печи 3 °С/мин.

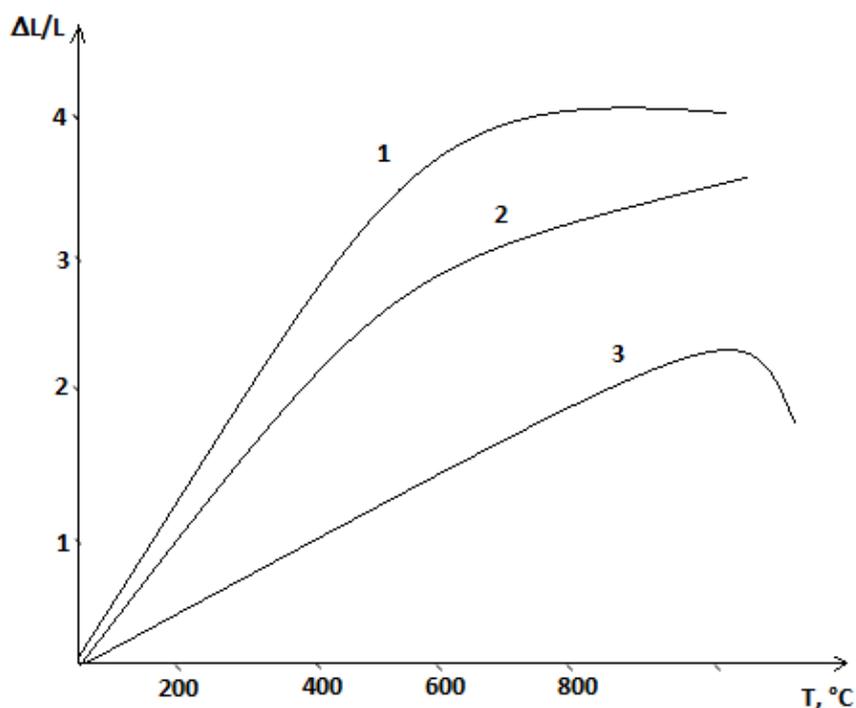


Рисунок 5— Дилатометрические кривые нагрева образцов из зол Алматинской (1), Карагандинской (2) и Кентауской (3) ТЭЦ

Образцы зол имеют разный фазовый состав, что отражается в различии их термического расширения. Алматинская муллитизированная зола с небольшим содержанием  $\text{SiO}_2$  имеет практически линейную зависимость изменения размеров образца от температуры. При 840 °С эффект объемного сжатия связан с переходом кварца в тридимит. Для Кентауской и Карагандинской зол, содержащих большое количество  $\text{SiO}_2$  сопровождается большим уплотнением образцов, что, вероятно, связано с образованием жидкой фазы при взаимодействии оксидов кремния и железа, способствующей

спеканию материала. Наибольший коэффициент термического расширения у Алматинской золы, наименьший - у Кентауской, для последней происходит более интенсивное спекание выше 850 °С.

Представленные выше результаты анализа зол лишней раз подтверждают, что они могут быть хорошим сырьем для строительных материалов. К сожалению, широкой практики утилизация зол - как ценного сырья для строительных материалов - на сегодняшний день нет. Перспективность таких работ не вызывает сомнений, причем не только в плане получения строительных золоблоков. Например, в качестве составного компонента шихтового материала защитных покрытий для конструкций, подвергаемых воздействию агрессивных сред на тех же ТЭЦ и ГРЭС или на предприятиях металлургической, химической и пищевой промышленности. В большинстве своем золы содержат муллит и кварц, которые обладают хорошей стойкостью к воздействию кислот и, как известно, используются при получении кислотостойких керамических материалов.

Наиболее остро стоит проблема получения защитных покрытий на металлических поверхностях, поскольку обеспечивать хорошую адгезию между разнородными материалами металл - керамика, задача непростая. Наносимые на металл покрытия должны выполнять не только защитную функцию, но и сами не давать трещин и не отслаиваться в условиях механического воздействия на конструкцию.

Применение всех известных на сегодняшний день методов нанесения защитных покрытий требуют тщательной подготовки поверхности. Она включает разнообразные химические и механические способы очистки, термическую обработку, обезуглероживание, облагораживание поверхности. Из перечисленных методов наиболее эффективным является механическая пескоструйная очистка. Применяются и более сложные методы, такие как электронная бомбардировка расходящимся электронным пучком, ионная бомбардировка в тлеющем высоковольтном разряде. Но последние методы дорогостоящие и требуют специального оборудования. Простые способы обработки менее эффективны.

Существуют методы, в которых от ржавчины на поверхности изделий перед нанесением защитного покрытия не избавляются, а подвергают специальной обработке, преобразуя ржавчину в грунтовку и затем, наносят защитный лакокрасочный слой. Получение покрытий такого рода основано на применении стабилизирующих материалов, например, танина, под действием которого происходит превращение различных окисей и гидроокисей железа, составляющих ржавчину, в необратимые окислы железа - гематит и магнетит, образующих влагонепроницаемый защитный слой. Лакокрасочные защитные покрытия имеют низкие показатели механической прочности и практически не могут использоваться в работе при высоких температурах и в агрессивной среде.

При разработке защитных покрытий на основе зол с повышенной механической и химической прочностью следует иметь в виду, что предварительная обработка металлической поверхности не должна быть трудоемкой, а более экономичной и эффективной.

На рисунке в приложении 4 представлены результаты петрографического анализа показавшего гелиевой части образца при использовании немолотой, молотой золы, при введении асбестового наполнителя и после обработки фосфатным раствором. Наглядно иллюстрируется повышение плотности и однородности гелиевой фазы при усложнении состава вплоть до обработки материала фосфатным раствором.

Материал, разработанного состава и способ его получения, был использован в качестве защитного покрытия на ТЭЦ - 5 в г. Кентау и ТЭЦ -2 в г. Алматы, на Экибастузской и Карагандинской ТЭЦ.

## **2.8 Использование активированной золы при получении кислотоупоров на жидком стекле**

Согласно фазовому составу, исследованные нами золы кислотного класса можно рекомендовать для использования в кислотоупорных бетонах и растворах с применением в качестве связующего жидкого стекла. Основной принцип получения таких материалов состоит в отвержении жидкого стекла и получении необратимых гелей кремнекислоты. В качестве отвердителя берутся реактивы, образующие с натрием (или калием) жидкого стекла нерастворимые соли. Для таких бетонов и растворов применяются двухфракционные составы: из тонкомолотого наполнителя и грубо дисперсного заполнителя. В качестве первого берется мука кварцита или других химически стойких минералов (андезита, бештаунита, диабазы и т.д.), тонкость помола которых согласно ГОСТ 5050 - 49, составляет около 60 - 70 мкм. Грубым заполнителем служит песок либо крошка из гранита.

Муллиitized золы могут быть использованы в качестве тонкомолотого наполнителя, частицы которого выполняют роль центров коагуляции в силикагелевых системах. Функциональность их определяется степенью дисперсности, однородностью, состоянием поверхности частиц, а также фазовым составом. Благодаря своей высокой химической стойкости муллитная часть золы может служить заменителем минерального пылевидного наполнителя. Аморфизированный при помоле кварц и стеклофаза являются аналогами активированного кремнезема, ускоряющего процесс твердения силикагеля. Кокс в золе может выполнять двойную роль, во-первых, как отвердитель, т.к. на его поверхности всегда присутствуют CO и CO<sub>2</sub>, вступающие в реакцию с натрием (или калием) жидкого стекла с образованием обратимого геля (ксерогеля), т.к. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) хорошо растворимы в воде. Во-вторых, уголь ухудшает смачиваемость поверхности материала, снижая его водопроницаемость.

Ожидаемая интенсификация химически-коллоидных процессов при переходе зол - гель с использованием активированной золы, прежде всего, будет обусловлена избытком внутренней энергии частиц, связанной с повышенной дефектностью их кристаллической структуры. Характерной особенностью деформированных при измельчении частиц является присутствие электрического заряда на их поверхности, величина которого определяется работой выхода электрона деформированного твердого тела, а, следовательно, зависит от энергии связи вещества, его модуля упругости и температуры плавления. При механической активации размола смеси частиц различных твердых веществ, с разными значениями выше указанных параметров, будем иметь смесь частиц с разным электростатическим зарядом на поверхности. Зола является примером такой смеси различных минералов. Известно, что процесс гелеобразования коллоидных систем рассматривается как электродинамический, скорость которого значительно возрастает при наложении внешнего электрического поля, а также при введении дисперсных минеральных частиц с положительным потенциалом по отношению к кремневой кислоте. Если же ввести частицы с разным потенциалом, образующие электрические пары, то они будут работать как электрохимический элемент в среде раствора кремневой кислоты, вызывая ускорение ее коагуляции и образование геля. Именно в этом может заключаться положительная роль механически активированной золы при использовании ее в качестве тонкомолотого наполнителя в кислотоупорных материалах на жидком стекле.

Таблица 3 - Состав шихты кислотоупорного материала

№	Компоненты	Масс. %
1.	Щебень шамотный	15-25
2.	Кварцевый песок	15-25
3.	Баритовая руда	7-15
4.	Зола кислотного класса	25-33
5.	Кремнефтористый натрий	3-5
6;	Натриевое жидкое стекло	15-17

В ходе экспериментальных работ по подбору состава шихты кислотоупорного материала на жидком стекле с использованием золы наилучшие свойства показали образцы со следующим соотношением компонент.

После выдержки в течение пяти суток со времени приготовления, материал твердеет и набирает прочность до 15 - 20 МПа. Присутствующий в золе несгоревший кокс в высокодисперсном состоянии, равномерно распределяясь в жидком стекле, способствует твердению футеровочной массы, а также ее щелочестойкости.

Использование в составе материала баритовой руды повышает его щелочную стойкость, повышает его химическую стойкость в целом.

Для снижения стоимости синтезируемого футеровочного материала была поставлена задача использовать только местное сырье. В связи с этим были проведены геологические изыскательские на участках Узунсу и Ирсу, находящихся в районе комбината, где производится переработка золошлаковых руд.

Предлагаемая футеровочная масса, которая может применяться как в виде обмазки, так и материала для получения формованных футеровочных изделий, имеет то преимущество по сравнению с известными, что не требует больших энерго и трудозатрат при использовании дешевого сырья. Одновременно решаются задачи экологии и утилизации отходов тепловых электростанций.

Полученный на активированной золе материал отличается также хорошими технологическими показателями. Достаточно интенсивное твердение его происходит при температурах 5 - 10 °С, в то время как при использовании минеральных наполнителей твердение идет при 15 °С и выше.

Для улучшения механических свойств поверхность покрытия обрабатывалась фосфатным(алюмофосфатным или алюмохромфосфатным) раствором в два этапа. Сначала поверхность футеровки смачивалась фосфатным раствором сразу после схватывания материала до завершения его твердения. Аллюмофосфат (алюмохромфосфат) взаимодействует с натрием жидкого стекла, образуя кислый фосфат натрия, золь кремнекислоты и гидрат окиси алюминия. Это приводит к твердению жидкого стекла, которое всегда в избытке присутствует на поверхности вследствие выталкивания жидкости под действием капиллярного давления.

Твердение обработанной поверхности материала составляет 5 - 10 мин. В объеме материала твердение идет за счет кремнефтористого натрия в течение нескольких часов. Продолжительность определяется типом отвердителя, качеством и состоянием наполнителя, а также температурой. Образование на обработанной фосфатным раствором поверхности смеси твердых частиц двух золь и кислого фосфата натрия предотвращает контакт и проникновение углекислого газа из атмосферы и взаимодействие его с кремнево-кислым натрием с образованием обратимого геля кремневой кислоты. В таких условиях взаимодействие между натрием жидкого стекла и отвердителем идет с наиболее полным использованием реагентов.

Для снижения набухаемости (водопоглощения) геля кремневой кислоты и повышения его прочности, а также прочности и твердости материала в целом, после завершения твердения в течение двух суток поверхность изделия (обмазка, плитка) вторично обрабатываются фосфатным раствором. При этом поры материала его гелиевая часть пропитывается жидкостью. В силикагели при впитывании алюмохромфосфатного раствора микропоры заполняются ионами алюминия и хрома, идет процесс сшивания макромолекулы более

высокой плотности и низкого водопоглощения. В результате повышается прочность всего образца.

Таблица 4- Свойства образцов, полученных свободной формовкой и прессованием.

№	Вид формовки	Пористость %	Водопоглощение, %	Плотность каж., %	Плотность объем., %
1	Формован.	34,4	19,74	3,201	1,961
2	Прессован.	15,73	7,82	2,299	1,999
3	Формов., обраб. фосфат р-ром	19,85	9,62	2,835	2,227

Из раствора, поступившего в поры между минеральной и гелевой составляющей, вода, по-видимому, постепенно отбирается гелем. Кроме того, идет реакция между аморфизированным кремнеземом, активированным при помолке золы с муллитом и фосфатным раствором. Результаты рентгенофазового анализа, обработанного таким образом материала, показали присутствие в нем  $AlPO_4$ , обеспечивающего повышение прочности образцов.

Образование  $AlPO_4$  из алюминиевых связок, как правило, происходит только при нагревании выше  $200\text{ }^{\circ}C$ . Появление  $AlPO_4$  в материале без нагрева можно отнести только за счет активированного состояния золы, выступающего в роли катализатора процесса. При непосредственном добавлении алюмохромфосфатного раствора в жидкое стекло, вызывающего его твердение,  $AlPO_4$  не образуется. При нагреве обработанного фосфатным раствором показало, что прочность их составляет 37 - 41 МПа, коэффициент истирания  $0,09 - 0,2\text{ г/см}^2$ , до обработки он соответствовал  $0,4 - 0,6\text{ г/см}^2$ . Для сравнения коэффициент истирания шамота марки ША 0,2 -  $0,3\text{ г/см}^2$ .

### 3. Экономическая часть

#### Расчет затрат на проведение исследований

В данном разделе приводится расчет основных затрат на проведение опытов. Всего было проведено 16 опытов в течение всех исследований.

Рассчитаем амортизационные отчисления для оборудования лаборатории. Нормы и суммы амортизации будем определять по сроку службы оборудования. Данные по амортизационным отчислениям приведены в таблице под номером 5.

Таблица 5 - Расчет амортизационных отчислений основного оборудования

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество, шт	Цена, тг	Годовая стоимость, тг	На, %	Годовая сумма амортизации, тг
Центрабежно-планетарная мельница	20	1	200000	200000	6,25	10000
Итого				200000		10000

Таблица 6 - Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов, кг	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Золошлаковые отходы	1,85	200тг	370
Итого:			370

Затраты на основные и вспомогательные материалы составляют 370тг за 3 месяца (таблица 6).

Таким образом, общая стоимость оборудования составляет 200000 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 10000 тг. За 3 месяца сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 2500 тг. Рассчитаем затраты на основные и вспомогательные материалы, используемые непосредственно для проведения эксперимента, а также для проведения химических анализов. Т.к. в процессе научно – исследовательской работы было проведено 16 опытов, то и затраты на основные и вспомогательные материалы рассчитываем на данное количество опытов.

Таким образом, затраты на основные и вспомогательные материалы составляют 370 тг за 3 месяца.

## Расчет рентабельности исследования

Для того, чтобы рентабельность была на уровне 10 %, экономический эффект должен составлять:

$$\mathcal{E}_0 = (3 + A) \cdot 0,1 \cdot (3/12) \quad (4)$$

Так как работа проводилась в течение 3 месяцев, то экономический эффект будет равен:

$$\mathcal{E}_0 = 3 + C_{\text{п}} \cdot I_0 \cdot 0,33 \cdot (1 + e) \cdot (3/12) \quad (5)$$

Экономический эффект данной работы составляет:

$$\mathcal{E}_0 = 305078,1 + 200000 \cdot 1,08 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1) \cdot (3/12) = 324680,1 \text{ тг.}$$

Тогда 10 % рентабельности производства экономический эффект составит:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0 &= (3 + C_{\text{п}} \cdot I_0 \cdot 0,33 \cdot (1 + e) \cdot (3/12)) \cdot 0,1; \\ \mathcal{E}_0 &= (305078,1 + 200000 \cdot 1,08 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1) \cdot (3/12)) \cdot 0,1 = 32468,01 \text{ тг.} \end{aligned}$$

Таким образом, экономический эффект научно – исследовательской работы определяется по формуле:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0 &= 3 + C_{\text{п}} \cdot I_0 \cdot 0,33 \cdot (1 + e)^2 \cdot (3/12); \\ \mathcal{E}_0 &= 305078,1 + 200000 \cdot 1,08 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2 \cdot (3/12) = 344282,1 \text{ тг.} \end{aligned} \quad (6)$$

Тогда 10 % рентабельности производства на второй год экономический эффект составит:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0 &= (3 + C_{\text{п}} \cdot I_0 \cdot 0,33 \cdot (1 + e)^2 \cdot (3/12)) \cdot 0,1; \\ \mathcal{E}_0 &= (306400,1 + 200000 \cdot 1,08 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2 \cdot (3/12)) \cdot 0,1 = 34428,21 \text{ тг.} \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, экономический эффект НИР при 10 % рентабельности на второй год составит:

$$344282,1 + 34428,21 = 378710,2 \text{ тг.}$$

Срок окупаемости проекта рассчитываем по формуле:

$$T = \frac{K}{U}, \quad (8)$$

где  $K$  – годовая стоимость оборудования;

U – изменение себестоимости;

$$T = 200000 / 100537,101 = 1,9 \text{ года.}$$

Таким образом, срок окупаемости проекта составит 1,9 года.

Таблица 7 -Технико-экономические показатели

Показатели	Значения
Капитальные затраты на оборудование, тг	200000
Затраты на исследования, тг	305078,1
Заработная плата и начисления, тг	299700
Накопления на исследования, тг	71289
Накопления на исследования за 1 год, тг	78408
Показатели	значения
Накопления на исследования за 2 год, тг	86408,52
Стоимость проекта, тг	376367,1
Стоимость проекта за 1 год, тг	383486,1
Стоимость проекта за 2 год, тг	391486,62
Срок окупаемости, года	1,9
Экономическая эффективность исследовательской работы при 10 % рентабельности за первый год, тг	32468,01
Экономическая эффективность исследовательской работы при 10 % рентабельности за второй год, тг	34428,21

Таким образом, расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат составляют капитальные затраты и затраты на заработную плату исполнителей научно-исследовательской работы. Экономический эффект при 10 % рентабельности работы по результатам первого года составляет 32600,21 тг, по результатам второго года 34560,4 тг. Срок окупаемости научно-исследовательской работы в этих условиях составит 1,9 года.

#### 4. Безопасность и охрана труда

Технический регламент. Требования к безопасности процессов металлургических производств.

Технический регламент разработан в соответствии с законами Республики Казахстан от 3 апреля 2002 года «О промышленной безопасности на опасных производственных объектах» и от 9 ноября 2004 года «О техническом регулировании».

Распространяется на требования к безопасности процессов (дробления, измельчения, классификации, подготовки шихты, обжига, проковки, спекания, пирометаллургических, гидрометаллургических, рафинирования и разлива) металлургических производств, связанных с возможностью причинения вреда жизни и здоровью человека и окружающей среде.

Процессы металлургических производств имеют риски причинения вреда здоровью и жизни людям, риски, связанные с загрязнением окружающей среды.

Идентификацию опасных условий и оценку предполагаемого риска воздействия опасными веществами, включая любую скрытую опасность для обслуживающего персонала проводит изготовитель оборудования, применяемого в процессах металлургических производств.

В процессах металлургических производств образуются как переносимые, так и непереносимые по воздуху эмиссии, которые могут представлять собой серьезные источники воздействия опасным веществом.

Риск воздействия опасным веществом должен быть снижен до практически возможного, учитывая научно-технические методы и предельные значения воздействия этого вещества и условия окружающей среды, применяя технологии и оборудование, соответствующие требованиям промышленной безопасности.

##### Организационные мероприятия

Руководство работой по охране труда и контроль за ее состоянием, ответственность за правильную организацию и постановку работы в части решения вопросов охраны труда при разработке новых технологических процессов, оборудования и аппаратов, возлагается на директора и главного инженера института.

Организация производственных процессов и научно-исследовательских работ (НИР) в соответствии с действующей системой стандартов безопасности труда, правилами техники безопасности (ТБ), правилами технической эксплуатации, санитарными нормами и правилами (СНиП), положениями и законодательными актами по охране труда (ОТ), а также ответственность за надлежащее их состояние возлагается на руководителей частей и структурных подразделений, их заместителей и помощников, руководителей тем, начальников участков и отделений, мастера и инженера по ТБ.

Обеспечение спецодеждой и индивидуальными средствами защиты

Средства индивидуальной защиты работающих находят широкое применение. Во многих случаях их использование является обязательным и необходимым. Индивидуальная защита имеет вспомогательный характер и ее никак нельзя подменить техническими мероприятиями по обеспечению нормальных условий труда. Спецодежда служит для защиты работающего от неблагоприятных воздействий различных сред, не нарушая при этом нормального функционирования организма.

К индивидуальным средствам защиты относятся приборы и приспособления для защиты дыхания, зрения, слуха, головы, рук, ног, кожи. Для защиты от вредных веществ основное значение имеют средства индивидуальной защиты органов дыхания, спецодежда, спецобувь, средства защиты рук.

#### Противопожарные мероприятия

Пожарная безопасность должна обеспечиваться системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты. Ответственность за соблюдение необходимого противопожарного режима и своевременное восполнение противопожарных мероприятий возлагается на руководителей. Руководители предприятия обязаны назначить приказом должностных лиц, ответственных за пожарную безопасность отдельных объектов. Ответственность за пожарную безопасность несет каждый на своем месте. Все трудящиеся при поступлении на работу проходят первичный и повторный инструктаж о мерах пожарной безопасности.

В соответствии с условиями, необходимыми для возникновения и распространения горения, прекращение горения может быть достигнуто следующими методами: прекращение доступа в зону горения кислорода или горючего вещества, охлаждением зоны ниже температуры самовоспламенения, разбавлением горючих веществ негорючими.

Первичными средствами тушения пожара являются огнетушители и ящики с песком. Внутри лаборатории слева от двери расположен огнетушитель ОХ- 2. Этот огнетушитель можно применять для тушения небольших очагов пожара, а также установок находящимися под напряжениями. В коридоре в специальных местах расположены пожарные рукава в специальных нишах.

Очень важно учитывать требования к устройству путем эвакуации, выходом из зданий, которое принимается по расчету и должно быть их не менее двух. Эвакуация персонала проводится через коридор, ведущий к лестничному пролету, далее через запасной выход на улицу.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были проведены лабораторные исследования по переработке золошлаковых отходов с получением химически стойкого материала для антикоррозийной защиты промышленных сооружений и оборудования.

После предварительного дробления, сушки, дозирования материал измельчался на мельнице до необходимой степени дисперсности. Получаемый порошок должен соответствовать определенным требованиям по ряду показателей свойств.

Лабораторные исследования материала, показали, что технические характеристики химически стойкого материала, получаемого из смеси предлагаемого золосодержащего заполнителя с жидким стеклом и отвердителем.

Получены результаты по кислотоупорному материалу, получаемому переработкой золошлаковых отходов.

Определены качество и фазовый состав сырьевого материала. Найдены вариации условий обработки порошковой смеси в лабораторных мельницах. Отработаны показатели качества кислотоупорного порошка и изделий из него.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Иванов И.А., Легкие бетоны на основе зол электростанций. - М.: Стройиздат. -1972. – 153с.
- 2 Хамзин С.К., Смайлов К.З., Янчиков В.Ф., Никитин В.П. Утилизация отходов промышленности. - Алма-Ата: Галым. - 1992. - 168 с.
- 3 Волженский А.Ф. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. – 1978. – 196с.
- 4 Сайбулатов С.Ж., Сулейменов С.Т., Ралко А.В. Золокерамические стеновые материалы. - Алма-Ата: Наука. - 1982. - 293 с.
- 5 Лундина М.Г. Обобщение опыта использования зол ТЭС в производстве глиняного кирпича. В кн.: Техническая информация. Сер.: Использование отходов и попутных продуктов для изготовления строительных материалов. -Вып. 1. - М.: ВНИИЭСМ. – 1972. – 301с.
- 6 Стольников В.В. Использование золы-уноса от сжигания пылевидного топлива на тепловых электростанциях. - Л.: Энергия. - 1969. - 49 с.
- 7 Сулейменов С.Т., Сайбулатов С.Ж. Ценное сырье для обжиговых стеновых материалов. - Народное хозяйство Казахстана. - 1979. - № 7. - 28 с.
- 8 Неймарк И.Е., Шейфайн Р.Ю. Силикагель. Его получение, свойства, применение. - Киев: Наукова думка. - 1973. - 236 с.
- 9 Липовский И.Е., Дорофеев В.А. Основы петрургии. - М: Стройиздат. - 1972.-374 с.
- 10 Лесовик В.С. Козырин Н.А., Воронцов В.М. / Сб.: Проблемы материаловедения и совершенствования технологии производства строительных изделий. - Белгород.: БГИСМ. - 1990. - С. 149 – 151с.
- 11 Круглицкий Н.Н., Вагнер Г.П., Прийма Е.И., Кулик Л.А. Способы модифицирования микронаполнителей. Строительные материалы и конструкции. -1981. – 57-60с.
- 12 Бабков В.В., Капитонов С.М., Онищенко И.В., Полак А.Ф. Эффект микронаполнителя в технологии цементных бетонов и его природа. Сб.: Проблемы материаловедения и совершенствования технологии производствостроительных изделий. - Белгород.: БГИСМ. - 1990. - 29 -33с.